

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2003 552

Int.Cl.³ 3(51) C 08 F 236/06
C 08 F 279/02
C 08 F 2/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2338 348

(22) 02.10.81

(44) 20.04.83

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;

(72) STEFFERS, FRANS,DIPL.-CHEM.;ROTHENHAEUSSER, BERND,DR. DIPL.-CHEM.;
HAEUSSLER, GERHARD,DIPL.-CHEM.;MUELLER, VOLKER,DR. DIPL.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) DR. HARRY SCHLIEF KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PFROPFMISCHPOLYMERISATEN

(57) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Ppropfmischpolymerisaten mit verbesserten Eigenschaften werden neutralisierte Carboxyllatices mit vorzugsweise mindestens 40% Butadien und 1 bis 5% α , β ungesättigten Carbonsäuren als Saatlatex eingesetzt. Die erhaltenen Ppropfmischpolymerisate weisen in den verschiedensten Anwendungen wesentliche Verbesserungen auf im Vergleich mit Produkten, welche mit nicht carboxylierten Dienlatices, jedoch sonst auf gleiche Weise nach bekanntem Stand der Technik hergestellt wurden.

233834 8

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Pfropfmischpolymerisaten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfmischpolymerisaten, bei dem als Saatlatex ein carboxyliertes Butadiencopolymerisat eingesetzt wird. Die Anwendung solcher Saatlatices in Pfropfpolymerisaten führt überraschend zu Verbesserungen bei der Herstellung von schlagzähen Plasten oder bei der Herstellung von speziellen Synthesekautschuken.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Einsatz einer Kautschukkomponente für die Herstellung von schlagzähem Polystyrol und von ABS-Polymeren ist allgemein bekannt. Gemäß "Hochpolymere und ihre Herstellung" von Rätzsch/Arnold, VEB Fachbuchverlag Leipzig, Seite 164/165 wird neben dem mechanischen Vermischen insbesondere die Pfropfpolymerisation des Styrols auf die Kautschukkomponente durchgeführt. Durch die chemische Verknüpfung wird das Problem der Unverträglichkeit gelöst.

In der Praxis wird meist so verfahren, daß man die Kautschukkomponente im monomeren Styrol löst und dieses anschließend thermisch bzw. unter Zusatz radikalbildender Initiatoren polymerisiert, wobei ein Gemisch von Polystyrol und Pfropfpolymerisat entsteht. Bei Dienkautschuken geschieht die Pfropfreaktion dabei vorwiegend unter Einbeziehung der in diesen Polymerisaten vorhandenen Doppelbindungen in die normale Kettenwachstumsreaktion. Durch Aufpfropfen von unterschiedlichen Monomeren auf den Latex eines konjugierten Dienkautschuks, z. B. eines Butadien-Polymerisates oder eines Butadien-Styrol-Mischpolymerisates kann man hervorragende thermoplastische Kunststoffe herstellen. Bekannt sind u. a. Pfropfmischpolymerisate von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS) Polymerisate. Auch ist es bekannt, Acrylatkautschuk als Saatlatex einzusetzen, wobei die sogenannten ASA-Polymeren entstehen.

Weiter ist es bekannt, obengenannte Pfropfmischpolymerisate zur Verbesserung der Schlagzähigkeit zu verwenden, beispielsweise für Vinylchloridpolymerisate, Styrol-Methylmethacrylat-Mischpolymerisate und Styrol-Acrylnitril-Mischpolymerisate. Solche Verfahren sind u. a. in den japanischen Patentschriften Nr. 3112/1967, 22541/1967 und 3015/1968 beschrieben. Ihnen haftet je-

doch der Nachteil an, daß durch Anwendung solcher Kautschuklatices als Stammketten die Durchsichtigkeit und der Oberflächenglanz im Vergleich mit Produkten ohne derartige Schlagzähigkeitsverbesserungsmittel negativ beeinflußt werden. Hauptursache hierfür sind die Emulgatoren, die zur Herstellung dieser Kautschuklatices erforderlich sind, wobei ihr Anteil 5 % oder mehr des Gesamtfeststoffgehaltes im Kautschuklatex beträgt.

Bisher ist die Herstellung von synthetischen Kautschuken, d. h. von Elasten auf der Basis von Saatlatices, wie sie bei der Herstellung von Thermoplasten angewendet werden, nicht bekannt. Im Prinzip kann man jedoch bei der Herstellung von Kautschuklatices, die als Zwischenprodukt für synthetischen Kautschuk dienen, und die in Kesselkaskaden hergestellt werden, wobei nicht nur in den ersten Kessel der Kaskade, sondern auch in einem der folgenden Kessel, Monomere zugefahren werden, auch annehmen, daß es sich hierbei wenigstens zum Teil um Pffropfmischpolymerisate handelt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Pffropfmischpolymerisate mit Saatlatices herzustellen, die als Stammketten geeignet sind, bei der Herstellung von speziellen Kautschuken oder zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Thermoplasten eingesetzt werden und die bekannten Mängel nicht aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Pffropfmischpolymerisaten zu entwickeln, die im Vergleich mit bekannten Produkten nach solchen Polymerisationsverfahren wesentliche Verbesserungen aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man in an sich bekannter Weise auf einen Saatlatex konjugierte Diene und/oder polymerisierbare Vinylmonomeren aufpfropft, wobei man als Saatlatex ein carboxyliertes Butadiencopolymerisat einsetzt, das im pH-Bereich unter 6 hergestellt wird und vor der Pfropfung auf einen pH-Wert von 7 bis 13 eingestellt wird.

Das carboxylierte Butadiencopolymerisat soll vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% Butadien und 1 bis 5 % α, β ungesättigter Carbonsäure enthalten. Die Herstellung dieser Carboxyllatexes ist bekannt und wird u. a. in DD-PS 80 546 und 109 227 beschrieben. Zur Erreichung von optimalen Ergebnissen ist es wünschenswert, einen Carboxyllatex zu wählen, der mit geringster Emulgatormenge bzw. ohne Emulgator hergestellt wurde. Durch eine nachträgliche Neutralisierung, vorzugsweise mit Ammoniak, Kalium- bzw. Natriumhydroxid, Morpholin oder 2-Methyl-2-amino-1-propanol wird ein sehr stabiler Latex auch ohne oder nur mit wenig Emulgator erhalten.

Für die Herstellung von Pfropfmischpolymerisaten kann der Carboxyllatex nach Neutralisierung wie jeder bekannte Saatlatex angewendet werden. Der Carboxyllatex kann also sogenannte Stammketten in einer Emulsionspolymerisation bilden oder er kann vorher koaguliert oder ausgefällt werden und in bekannter Weise als Dienkautschuk eingesetzt werden. Obwohl bei Anwendung als Kautschuk eine vorherige Neutralisierung nicht unbedingt erforderlich ist, liefern jedoch vorher neutralisierte Latexes bessere Endergebnisse. Bei einer unvollständigen Neutralisierung der Carboxylgruppen ergibt sich eine bessere Pfropfausbeute.

Es ist unerheblich, auf welche Art und Weise der Carboxyllatex als Grundkomponente eingesetzt wird, wichtig ist, daß der Ausgangslatex ein in saurem Medium hergestellter

Carboxyllatex ist. Bei Anwendung von Saatlatices mit mehr als 50 % Feststoffgehalt können allerdings während der Aufpfropfung Koagulate entstehen. Es ist z. B. möglich, Latices mit mehr als 50 % Feststoff herzustellen und vor der Aufpfropfung den Saatlatex in wäßriger Phase zu dispergieren oder in einem Monomer zu lösen bzw. zu dispergieren. Weiter ist es möglich, den Saatlatex mit einem Überschuß an Wasser in einer wäßrigen Phase herzustellen, worauf nach Neutralisierung des Latex die erwünschten Monomeren wie bekannt aufgepfropft werden. Eine andere Möglichkeit wäre, den hergestellten sauren Latex in einer wäßrigen Phase mit einem pH-Wert von über 7 zu dispergieren.

Die Aufzählung dieser Möglichkeiten soll die Erfindung nicht einschränken, sondern dient zur Unterstützung der These, daß viele Varianten innerhalb der Erfindung möglich sind.

Die beschriebene Erfindung ist hauptsächlich auf ein Verfahren zur Herstellung von Ppropfmischpolymerisaten gerichtet, die als Endprodukt angewendet werden. Jedoch ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls möglich, Ppropfmischpolymerisate zu erhalten, die zur Modifizierung anderer thermoplastischer Kunststoffe geeignet sind, wodurch ihre Schlagzähigkeit verbessert werden soll.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Mengenangaben in Teilen und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

In einem Autoklav mit Rührer werden die nachstehenden Bestandteile gemäß DWP 80 546 bei einer Temperatur von 72 °C zu einem Carboxyllatex mit ca. 50 % Feststoffgehalt bei einem pH von 4,9 polymerisiert.

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
Butadien	42
Styrol	55
Acrylsäure	1,8
Fumarsäure	1,2
Natriumhydrogencarbonat	0,2
Natriumlaurylsulfat	0,12
Kaliumpersulfat	0,55
Dinatriumsalz der Äthylendiamin- tetraessigsäure	0,002
destilliertes Wasser	138

In 100 Teilen destilliertes Wasser werden 12 Teile dieses Latex dispergiert und anschließend folgende Bestandteile zugegeben:

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
Styrol	80
Divinalbenzol	0,4
Diisopropylbenzolhydroperoxid	0,17
14%ige Ammoniumhydroxidlösung zur Einstellung des pH-Wertes auf 9,2	

Das Gemisch wird 2,5 Stunden bei 68 °C polymerisiert. Nach Ausfällung des erhaltenen Latex mittels Säure, Entwässern und Trocknen erhält man ein transparentes

pulverförmiges Polystyrolpolymerisat, dessen Eigenschaften aus Tabelle 1 zu entnehmen sind. Als Vergleichswerte sind die eines Polystyrols genannt, das wie oben hergestellt wurde, jedoch ohne 12 Teile des carboxylierten Latex. (Vergleich 1)

Zum Vergleich wurde ferner ein nicht carboxylierter Latex aus gleichen Teilen Butadien und Styrol hergestellt und als Saatlatex wie in Beispiel 1 weiter für ein schlagzähes Polystyrol eingesetzt. Die Vergleichswerte sind ebenfalls aus Tabelle 1 zu entnehmen. (Vergleich 2)

Tabelle 1

	Erfindungs- gemäß	Ver- gleich 1	Ver- gleich 2
Schlagzähigkeit cm.kp/cm ²	48	15	40
Kerbschlagzähigkeit	6	2	4,5
Kugeldruckhärte kp/cm ²	780	800	720
Formbeständigkeit in der Wärme mit Vicat- nadel °C	82	68	74
Zugfestigkeit kp/cm ²	320	110	230
Grenzbiegespannung kp/cm ²	510	140	420

Beispiel 2

Der Carboxyllatex aus Beispiel 1 wurde nach Neutralisierung auf einen pH-Wert von 7,5 mittels einer alkoholischen Lösung koaguliert und anschließend getrocknet. 10 Teile dieses Produktes werden mit 90 Teilen Vinylchloridpolymerisat mit einem Polymerisationsgrad von 700, das 2 Teile eines Zinn-Stabilisators und eines Gleitmittels enthält, vermischt. Das erhaltene Gemisch

wird 4 Minuten bei einer Temperatur von 150 °C auf Walzen geknetet. Anschließend wird das geknetete Gemisch 6 Minuten bei einer Temperatur von 190 °C zu Platten mit einer Dicke von 6 mm gepreßt. Eine solche Platte mit einer V-Kerbe weist eine Kerbzähigkeit von 98 kg/cm² auf, einen Wert, der bedeutend höher als bei handelsüblichen PVC-Platten ist, die nur mit 10 % normalem synthetischen Kautschuk modifiziert sind. Eine 3 mm dicke durch 5 Minuten Pressen bei 195 °C hergestellte Platte besitzt eine Durchlässigkeit paralleler Lichtstrahlen von 87 % und einen Trübungswert von 3 %, gemessen nach der Norm JIS K-6714.

Beispiel 3

In wäßriger Phase mit einem pH-Wert von 10,5 werden 20 Teile des Carboxyllatex aus Beispiel 1 dispergiert, anschließend wird ein Gemisch aus Butadien und Styrol in einer Menge zugefahren, ausreichend, um einen Endlatex mit 24 % Styrol und 76 % Butadien zu bekommen. Dieses Gemisch wird nach bekanntem Emulsionsverfahren polymerisiert.

Zum Vergleich wird auf gleiche Art und Weise ein Kautschuklatex mit 24 % Styrol und 76 % Butadien hergestellt (25 % Gasruß).

Beide Latices werden in bekannter Weise zu Kautschuk aufgearbeitet und geprüft.

Die Ergebnisse liegen in Tabelle 2 vor.

Tabelle 2

	<u>Erfindungs-</u> <u>gemäß</u>	<u>Vergleichs-</u> <u>produkt</u>
Zugfestigkeit m kp/cm ²	380	210
Reißdehnung in %	760	480
Bleibende Dehnung (bei 200 % Dehnung nach 24 Stunden) in %	4	7

Aus dem Vergleichsbeispiel ist ersichtlich, daß der Einsatz von carboxyliertem Latex wesentliche Verbesserungen bringt im Vergleich mit Produkten, die zwar auf gleiche Weise jedoch ohne Carboxyllatex hergestellt wurden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Pfropfmischpolymerisaten in wäßriger Emulsion durch Pfropfen von konjugierten Dienen und/oder polymerisierbaren Vinylmonomeren auf einen Saatlatex, gekennzeichnet dadurch, daß als Saatlatex ein bei einem pH-Wert unter 6 hergestelltes carboxyliertes Butadiencopolymerisat eingesetzt wird und der pH-Wert vor der Pfropfung auf Werte zwischen 7 und 13 eingestellt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Saatlatex maximal 50 % Gesamtfeststoff enthält.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß nach Polymerisation der pH-Wert des Saatlatex vorzugsweise mit Ammoniak, Kalium- bzw. Natriumhydroxid, Morpholin oder 2-Methyl-2-amino-1-propanol eingestellt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Saatlatex vor der Pfropfung in einer wäßrigen Phase gelöst bzw. dispergiert wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Saatlatex vorzugsweise ein Mischpolymerisat von mindestens 40 Gew.-% Butadien und 1 bis 5 % α, β -ungesättigte Carbonsäure enthält.
6. Verfahren nach Punkt 1, 3 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Saatlatex vor der Pfropfung koaguliert bzw. ausgefällt wird und in einem der aufzupfropfenden Monomeren gelöst bzw. dispergiert wird.