



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

## 213 935

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 08 F212/08

C 08 F 2/24

C 08 F236/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2482 990

(22) 28.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU, DD

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

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SCHRUMPFARMER POLYMERISATE IN LATEXFORM

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung schrumpfarmer Polymerisate in Latexform für Imprägnierzwecke oder als Bindemittel für Lacke und Farben. Hierzu werden maximal 50% Alkadiene, mindestens 50% Styren und gegebenenfalls bis zu 5% Alkensäuren und/oder Alkendisäuren in wäßriger Emulsion in Gegenwart von Polymerisationshilfsstoffen und von maximal 5% zwei- oder mehrwertiger Alkohole polymerisiert. Im Vergleich mit gleichen Latices, die nach bekanntem Stand der Technik hergestellt werden, wird bei gleichen Trocknungstemperaturen eine wesentliche Senkung der Latexfilmschrumpfung erreicht.

### Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung schrumpfarmer Polymerisate in Latexform

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung schrumpfarmer Polymerisate in Latexform, insbesondere textiler Materialien oder als Bindemittel für Lacke und Farben.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Schrumpfungsverhalten ist eine technologische Eigenschaft, die für Synthesekautschuk u. a. auch in "Einführung in die Rezeptenentwicklung der Gummiindustrie" von Kleemann, Werner beschrieben wird, wobei jedoch Latices kaum berücksichtigt werden. Dies wird u. a. dadurch erklärt, daß für Anwendungen, bei denen eine Schrumpfung störend wirken würde, wie z. B. in der Lackindustrie, Lösungspolymerisate eingesetzt werden anstelle wäßriger Emulsionspolymerisate.

Obwohl der Einsatz wäßriger Emulsionspolymerisate wesentlich wirtschaftlicher und umweltfreundlicher wäre, begründet man ihre Nichtanwendung damit, daß die gleichen Eigenschaften mit wäßrigen Polymerisaten nicht erreichbar sind.

Bei anderen Anwendungen, wie beispielsweise Imprägnierungen oder Tauchverfahren, wird noch Naturlatex eingesetzt, da auch hierbei die Schrumpfung mit synthetischen Latices zu erheblichen Qualitätseinbußen führt. Da synthetischer Kautschuk vor seinem Einsatz, z. B. durch Walzen, vorbehandelt wird, kann man weitgehend unter Berücksichtigung des Schrumpfungsgrades maßgerechte Endprodukte herstellen. Auch der Defowert ist insofern wichtig, als mit steigendem Defowert auch die Schrumpfung steigt. Hierzu ist zu sagen, daß Emulsionspolymerisate meist nur bis zu einem bestimmten Umsatz reagiert werden, da man sonst nicht die erwünschten Eigenschaften erreicht. Ein Umsatz von nur 60 bis 80 % der Monomeren ist jedoch andererseits unökonomisch, da hierbei die Rückgewinnung von 20 bis 40 % der Monomeren in einer zusätzlichen Arbeitsstufe mit zusätzlichem Energieaufwand und zusätzlichen Verlustquellen notwendig ist. International werden daher auch Latices bis zu einem 100%igen Umsatz polymerisiert und so als Bindemittel eingesetzt. Manche kleineren oder größeren Qualitätseinbußen werden hier durch niedrigere Herstellungskosten wettgemacht. Auch Verschnitte von Naturlatex mit synthetischem Latex werden angewendet. Es muß immer wieder entschieden werden, ob Qualitätseinbußen durch den Preis kompensiert werden oder nicht.

Wie schon gesagt, ergibt ein höherer Defowert eine größere Schrumpfung, so daß es auf der Hand liegt, diesen durch eine stärkere Regelung der Polymerisation zu beeinflussen. Zahlreiche Patentschriften befassen sich mit einer verbesserten Regelung u. a. durch eine gestaffelte Zugabe oder durch Anwendung einer Kombination mehrerer Regler. Bei Polymerisationen über 50 °C kann damit auch auftretenden Vernetzungen des Polymerisats vorgebeugt werden. Ausführliche Beschreibungen der möglichen Einflüsse sind u. a. in "Polymer Processes" New York, Interscience Publishers Inc. enthalten.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist, Polymerisate in Latexform verbessert herzustellen, d. h. mit besseren Gebrauchswerteigenschaften für bestimmte Anwendungsbereiche, wie Imprägnierungen oder als Bindemittel, die schrumpfarm sein sollen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technologische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Latices zu entwickeln, die den obigen Anforderungen genügen.

... . . . .  
- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß höchstens 50 Gew.% Alkadiene, vorzugsweise Butadien-1,3, mindestens 50 Gew.% Styren und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.% Alkensäuren und/oder Alkendisäuren in wäßriger Emulsion in Gegenwart von Initiatoren, Emulgatoren und Polymerisationshilfsmitteln nach dem Zulaufverfahren bei Temperaturen von mindestens 50 °C polymerisiert werden. Erfindungsgemäß wird die Wärmepolymerisation in Anwesenheit von höchstens 5 Gew.% zwei- oder mehrwertiger Alkohole durchgeführt.

Hierbei werden alle Polymerisationshilfsstoffe als eine wäßrige Phase vorgelegt, worin bis zu etwa 20 % der gesamten Monomeren anpolymerisiert werden. Die restliche Menge der Monomeren wird allmählich unter Aufrechterhaltung der Polymerisation angefahren. In der wäßrigen Phase werden auch die zwei- oder mehrwertigen Alkohole vorgelegt.

Überraschend ist, daß die Vorlage der Alkohole vor Beginn der Polymerisation im Vergleich mit einer nachträglichen Zugabe am Ende der Reaktion einen wesentlichen positiven Einfluß auf die Schrumpfungseigenschaften des Endproduktes ausübt.

Bevorzugt werden synthetische Latices mit 43 bis 47 Gew.% Butadien-1,3, 0,5 bis 4 Gew.% Acrylsäure, Methacrylsäure und Fumarsäure oder eines Gemisches dieser Säuren.

Das Verhältnis Wasser : Monomeren wird so gewählt, daß Latices mit einem Feststoffgehalt von über 45 %, vorzugsweise 48 bis 55 Gew.%, erhalten werden.

Als Beispiele für Alkansäuren oder Alkandisäuren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Zimtsäure oder Fumarsäure oder ein Gemisch aus diesen Säuren angeführt. Die Gesamtmenge der Säure kann auf einmal oder zum Teil vorgelegt werden. Die restliche Menge wird dann allmählich gleichzeitig oder gesondert mit den anderen Monomeren zugefahren. Welche Variante der Säuredosierung gewählt wird, hängt u. a. von den technologischen Möglichkeiten und der Säuremenge ab.

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

Als Polymerisationsemulgatoren können anionenaktive und nicht ionogene Typen eingesetzt werden, wie z. B. die Salze von Karbonsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate oder Sulfonate mit wenigstens 8 C-Atomen im Molekül, Sulfat- oder Phosphat-nichtionogene Emulgatoren, äthoxylierte Alkylphenole. Ihre Menge beträgt gewöhnlich 0,1 bis 5 % bezogen auf den Gesamtmonomergehalt.

Die üblichen polymerisationsmodifizierenden Mittel wie z. B. primäre, sekundäre und tertiaire Mercaptane, Puffer, Elektrolyte und dgl. können ebenfalls in den Polymerisationsansatz einbezogen werden.

Als zwei- oder mehrwertige Alkohole sind insbesondere Aethylenglykol, Oktandiol und Hexantriol geeignet. Es ist manchmal vorteilhaft, Gemische solcher Alkohole anzuwenden.

Die Erfindung soll nachstehend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Dabei sind alle angeführten Teile Gewichtsteile, sofern nichts anderes vermerkt ist (T). Beispiel 2 dient dem Vergleich mit dem Stand der Technik.

#### Ausführungsbeispiele

Zur Bestimmung der Schrumpfung werden 10 ml des Latex auf einer Glasplatte von 100 x 150 mm ausgegossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur getrocknet. Danach werden Streifen von 50 x 100 mm geschnitten und anschließend bei 120 °C und 145 °C 10 Minuten bzw. 20 und 30 Minuten getrocknet. Die Schrumpfung wird durch die Messung der Verkürzung des Streifens ermittelt.

Beispiel 1

Nach bekanntem Emulsionspolymerisationsverfahren wurde ein Latex hergestellt. Die Reaktionstemperatur betrug 54/55 °C.

Der Latex besteht aus:

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| Styren                | 58,3 T |
| Butadien              | 34,1 T |
| Methacrylsäure        | 1,2 T  |
| Acrylsäure            | 1,8 T  |
| Fumarsäure            | 0,6 T  |
| Natriumlaurylsulfonat | 2,6 T  |
| Natriumsulfat         | 0,8 T  |
| Kaliumpersulfat       | 0,6 T  |
| Oktandiol             | 2,2 T  |
| Hexantriol            | 1,8 T  |

Mit Destillat wurde der Latex auf ca. 50 % Feststoffgehalt verdünnt. Nach Fertigstellung wurde der pH-Wert mit verdünntem Ammoniak auf 8,5 eingestellt.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

Es wurde ein Latex gemäß Beispiel 1, jedoch ohne Oktandiol und Hexantriol, hergestellt.

In Tabelle 1 sind die Vergleichswerte beider Latices zusammengestellt.

Zur Bestimmung des Einflusses der vorgelegten Alkoholmenge wurden mehrere Versuche gemäß Beispiel 1 durchgeführt, wobei nur die Menge Oktandiol bzw. Hexantriol geändert wurde bzw. andere Alkohole eingesetzt wurden.

Einen Überblick der Versuchsergebnisse bringt Tabelle 2.

Tabelle 1

| Beispiel   | Feststoff-<br>gehalt % | % Schrumpfung bei |                   |                   |                   |
|------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|            |                        | 10 min.<br>120 °C | 10 min.<br>145 °C | 20 min.<br>145 °C | 30 min.<br>145 °C |
| 1 (Länge)  | 50,2                   | -                 | -                 | 1,5               | 1,5               |
| 2 (Länge)  | 50,4                   | 1                 | 3                 | 5                 | 6                 |
| 1 (Breite) |                        | -                 | -                 | -                 | 1                 |
| 2 (Breite) |                        | -                 | 2                 | 4                 | 5                 |

Tabelle 2

| Versuch  | Oktan-<br>diol<br>Gew. % | Hexan-<br>triol<br>Gew. % | 2 Gew. %<br>Alkohol | % Schrumpfung     |                   |        |        |
|----------|--------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------|--------|
|          |                          |                           |                     | Länge             |                   | Breite |        |
|          |                          |                           |                     | 10 min.<br>120 °C | 10 min.<br>145 °C | 120 °C | 145 °C |
| A.       | 0,7                      | 0,3                       | -                   | 1                 | 2                 | -      | 1      |
| B.       | 1,2                      | 0,8                       | -                   | -                 | 2                 | -      | 1      |
| C.       | 1,7                      | 1,3                       | -                   | -                 | 1                 | -      | 1      |
| D.       | 2,2                      | 1,8                       | -                   | -                 | -                 | -      | -      |
| E.       | 1,8                      | 2,2                       | -                   | -                 | 1                 | -      | -      |
| F.       | 2,7                      | 2,3                       | -                   | -                 | 2                 | -      | 2      |
| G.       | 3,2                      | 2,8                       | -                   | 1                 | 2                 | -      | 2      |
| H.       | 1,2                      | 0,8                       | Aethylen-<br>glykol | -                 | 1                 | -      | -      |
| J.       | 1,2                      | 0,8                       | Propandiol-1,2-     | -                 | 2                 | -      | 1      |
| K.       | 1,2                      | 0,8                       | Propandiol-1,3-     | -                 | -                 | -      | -      |
| Beisp. 2 | -                        | -                         | -                   | 1                 | 3                 | -      | 2      |

### Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung schrumpfarmer Polymerisate in Latexform durch Polymerisation von höchstens 50 Gew.% Alkadiene, vorzugsweise Butadien-1,3, mindestens 50 Gew.% Styren und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.% Alkensäuren und/oder Alkendisäuren in wäßriger Emulsion in Gegenwart von Initiatoren, Emulgatoren und Polymerisationshilfsmitteln, nach dem Zulaufverfahren bei Temperaturen von mindestens 50 °C, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in Anwesenheit von höchstens 5 Gew.% zwei- oder mehrwertiger Alkohole durchgeführt wird.