



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 491 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 257/02
C 08 K 13/02
C 08 K 5:42
C 08 K 3:30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 F / 340 846 6	(22)	21.05.90	(44)	02.10.91
(71)	Buna AG, O - 4212 Schkopau, DE				
(72)	Hühn, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Hamann, Evemarie, Dipl.-Chem.; Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Herpich, Burkhard, Dipl.-Chem.; Schmidt, Volker, Dipl.-Chem.; Frank, Willy, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Buna AG, O - 4212 Schkopau; Martin-Luther-Universität, O - 4020 Halle, DE				
(54)	Verfahren zur Verbesserung des Festigkeits-/Dehnungsverhaltens von thermoelastoplastischen Materialien				

(55) Polymerisation; Pfropfcopolymerisation; Thermoelastoplast; Kautschukmodifizierung; Emulsionspolymerisation; Redoxinitiator

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Festigkeits-/Dehnungsverhaltens von radikalisch hergestellten thermoelastoplastischen Materialien. Dieses Verfahren besteht aus einer thermisch initiierten ersten Pfropfcopolymerisationsstufe, und einem bei niedrigeren Temperaturen durchgeführten zweiten Verfahrensschritt unter Zusatz von Fell-Salz und Rongalit, in dem die Polymerisation bis zum vollständigen Umsatz des Monomeren weitergeführt wird. Die nach diesem Verfahren hergestellten thermoelastoplastischen Materialien sind als Spritzgußmassen verarbeitbar und zeichnen sich ohne Vulkanisation durch eine hohe Zugfestigkeit bei gutem Dehnungsniveau aus. Diese Polymere können als Hauptkomponente für Schuhsohlenmaterial in der Schuhindustrie sowie für Formteile und Isoliermaterial mit dynamischer Beanspruchung Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung des Festigkeits-/Dehnungsverhaltens von thermoelastoplastischen Materialien, die durch radikalische Pfcopolymerisation von Styren oder Styrenderivaten auf Butadien oder Butadien/Styren-Copolymere in Emulsion hergestellt werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in einer ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 343 und 363 K bis zu einem Umsatz zwischen 50 und 60% erfolgt und die Polymerisation nach Abkühlung auf Temperaturen zwischen 293 und 313 K unter Zusatz von Fell-Salz und Rongalit bis zum vollständigen Umsatz weitergeführt wird.
2. Verfahren zur Verbesserung des Festigkeits-/Dehnungsverhaltens von thermoelastoplastischen Materialien nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Festigkeits-/Dehnungsverhaltens von radikalisch hergestellten thermoelastoplastischen Materialien, die als Spritzgußmassen verarbeitbar sind und sich ohne Vulkanisation durch eine hohe Zugfestigkeit bei gutem Dehnungsniveau auszeichnen. Diese Polymere können als Hauptkomponente für Schuhsohlenmaterial in der Schuhindustrie sowie für Formteile und Isoliermaterial mit dynamischer Beanspruchung Verwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannt sind thermoelastoplastische Materialien auf der Grundlage der Monomeren Butadien und Styren in Form der Butadien-Styren-Dreiblockcopolymere. Nach US 3 265 765, 3 906 057 und 3 907 929 werden diese Copolymere erfindungsgemäß durch anionische Polymerisation in Lösung mittels Lithiumalkyl-Initiatoren hergestellt und bestehen aus einem weichen, elastischen Polybutadien-Mittelblock und zwei harten thermoplastischen Polystyrenseitenblöcken.

Diese Polymere weisen eine Zweiphasenstruktur infolge der Phasenseparation der Hart- und Weichsegmente auf, wobei die in die Kautschukmatrix eingebettete Polystyren-Hartphase unterhalb der Glastemperatur des Polystyrens die Vernetzungsstellen der Polybutadienblöcke bildet. Aus diesem Sachverhalt resultieren bei Raumtemperatur die Eigenschaften eines vernetzten Kautschuks. Oberhalb der Glastemperatur der Hartphase zeigen diese Polymere thermoplastisches Verhalten und sind wie Thermoplaste verarbeitbar.

Wesentliche Nachteile dieser Produkte bestehen einerseits in der technisch und ökonomisch sehr aufwendigen Synthese durch anionische Polymerisation und andererseits in der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften oberhalb 333 K infolge der durch den Polybutadienanteil bewirkten Erniedrigung des Erweichungsbereichs der Polystyrenphase.

Auf radikalischem Wege sind diese Dreiblockstrukturen nicht herstellbar.

Bekannt sind Möglichkeiten der Kopplung von Hart- und Weichsegmenten durch radikalische Pfcopolymerisation.

Vernetzte bzw. hochvernetzte Pfcopolymere werden in DE 2 853 570 und 2 853 572 durch radikalische Pfcopolymerisation in Emulsion unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator hergestellt. Während in DE 2 853 570 die Pfcopfung auf einen unvernetzten Kautschuk mit gezielter Vernetzung während der Polymerisation durchgeführt wird, dienen in DE 2 853 572 bereits vorvernetzte Kautschuk-Latices als Pfcopfundlage.

Obwohl diese Pfcopolymerisation eine um ca. 15 K verbesserte Wärmestandfestigkeit gegenüber den SBS-Dreiblockcopolymeren aufweisen, verfügen sie nicht über das für Kautschukanwendungen erforderliche Dehnungsverhalten, das sich mit Erhöhung des Styrengehaltes zur Steigerung der Festigkeitswerte weiter verschlechtert. Ein weiterer Nachteil dieser Polymere ist die große bleibende Dehnung von über 60%.

In DD 2 47 907 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Pfcopolymeren durch radikalische Pfcopfung von Styren auf einen Butadien-Styren-Latex vorgestellt. Dabei wird bei Temperaturen zwischen 333,15 und 368,15 K gepfropft. In der ersten Verfahrensstufe wird dabei Dibenzoylperoxid eingesetzt. In der nachfolgenden zweiten Polymerisationsstufe kommt bei diesem Verfahren ein wasserlöslicher Initiator z. B. Kaliumpersulfat zum Einsatz.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß auch in der zweiten Verfahrensstufe bei der für den thermischen Zerfall von Dibenzoylperoxid notwendigen Polymerisationstemperatur gearbeitet wird, so daß die als Nebenreaktion stattfindende Vernetzung der Kautschukketten nicht unterbunden wird. Der Einsatz des wasserlöslichen Peroxids führt außerdem zur Erniedrigung der Pfcopfausbeute.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung sind thermoelastoplastische Materialien mit verbessertem Festigkeits- und Dehnungsverhalten. Diese Produkte sollen einen umfassenderen Einsatz in Bereichen wie zum Beispiel der Schuhindustrie finden, in denen bisher die auf anionischem Wege hergestellten und daraus resultierend wesentlich teureren SBS-Dreiblockcopolymere eingesetzt wurden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung liegt darin, ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Materialien durch Modifizierung der radikalisch initiierten Polymerisation zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Polymerisation in einer ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 343 und 363 K bis zu einem Umsatz

zwischen 50 und 60% geführt und nach anschließender Abkühlung auf Temperaturen zwischen 293 und 313 K unter Zusatz einer oder mehrerer löslicher reduzierender Verbindungen wie z. B. Fell-Salze, vorzugsweise $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$, und Rongalit bis zum nahezu vollständigen Umsatz weitergeführt.

Da in der ersten, thermisch initiierten Polymerisationsstufe nur bis zu Umsätzen von ca. 60% polymerisiert wird, kann die als Nebenreaktion auftretende chemische Vernetzung deutlich eingeschränkt werden. Die nach Abkühlung erfolgte Redoxinitiierung führt zu nahezu vollständigem Umsatz des Monomeren sowie zum induzierten Zerfall der Reste des in der ersten Stufe verwendeten Initiators. Durch diese Verfahrensweise werden die bei hohen Umsätzen als Nebenreaktion stattfindende Vernetzung der Kautschukketten stark herabgesetzt sowie der Initiatorgehalt im Pfropfpolymeren minimiert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 bis 6

In einem thermostatisierbaren 1-l-Doppelmantelkolben werden 600 g SBR-Latex (Kautschukgehalt 36,9%; 27% Styren im Copolymeren; Gelgehalt 85%) und 138 g Wasser vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 138 g Styren und 6,9 g Dibenzoylperoxid (in Styren gelöst) eingemischt, innerhalb von 10 Minuten auf 353,15 K aufgeheizt und 60 Minuten polymerisiert.

Nach Abkühlung des Polymerisationsansatzes innerhalb von a Minuten auf die Temperatur b erfolgt die Zugabe von c g Rongalit und d g $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ (jeweils in 10 g Wasser gelöst und kurz vor der Zugabe vermischt). Bei dieser Temperatur wird weitere 60 Minuten polymerisiert.

Nach Abstoppen und Stabilisierung des Finallatex erfolgt die Koagulation des Kautschuks in einem Fällbad unter Zusatz von Essigsäure/ MgCl_2 -Sole. Der gefällte Kautschuk wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei ca. 333 K getrocknet.

Für die anwendungstechnische Prüfung wurde der Kautschuk 5 Minuten bei 323,15 K verwalzt und die aus den aus den entstandenen Walzfellen ausgestochenen Prüfkörper 10 Minuten bei 383,5 K verpreßt.

Die Bestimmung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung erfolgten nach TGL 14366.

Es wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse erzielt.

Beispiel 7

(Vergleichsbeispiel)

In einem thermostatisierbaren 1-l-Doppelmantelkolben werden 600 g SBR-Latex (Kautschukgehalt 36,9%; 27% Styren im Copolymeren; Gelgehalt 85%) und 138 g Wasser vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 138 g Styren und 6,9 g Dibenzoylperoxid (in Styren gelöst) eingemischt, innerhalb von 10 Minuten auf 353,15 K aufgeheizt und 120 Minuten polymerisiert.

Nach Abstoppen und Stabilisierung des Finallatex erfolgt die Koagulation des Kautschuks in einem Fällbad unter Zusatz von Essigsäure/ MgCl_2 -Sole. Der gefällte Kautschuk wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei ca. 333 K getrocknet.

Die anwendungstechnische Prüfung erfolgte wie in den Beispielen 1 bis 6 beschrieben.

Beispiele 8 und 9

Es wird wie im Beispiel 7 verfahren, mit dem Unterschied, daß die Polymerisationsdauer im Beispiel 8 150 Minuten und im Beispiel 9 180 Minuten beträgt.

Tabelle 1

Beispiel	a (min)	b (K)	c (g)	d (g)
1	20	303,15	1,0	0,4
2	20	303,15	0,25	0,1
3	20	303,15	0,125	0,05
4	10	313,15	0,50	0,2
5	10	313,15	0,25	0,1
6	10	313,15	0,50	0,2

Tabelle 2

Beispiel	Umsatz (60 min) (%)	Umsatz (ges.) (%)	Festigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)
1	55	98,0	17,2	550
2	58	93,0	16,7	620
3	60	87,0	15,8	665
4	53	92,0	16,5	630
5	59	89,0	16,0	640
6	56	96,0	17,1	570
7	–	84,3	13,4	550
8	–	88,7	14,7	525
9	–	91,3	15,5	510