



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 933

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F 36/06

C 08 F 2/24

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2482 941

(22) 28.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU, DD

(72) HUFENREUTER, WERNER, DR. DIPL.-CHEM.; ANTON, ELISABETH, DR. DIPL.-CHEM.;
PLASCHIL, EDGAR, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR EMULSIONSPOLYMERISATION VON DIENKOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Dienkohlenwasserstoffen und Copolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit hochliophilen Emulgatoren. Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der Nachteile bei Polymerisationen mit bekannten Emulgatoren, die in einem hohen Emulgatorbedarf, eine Beeinträchtigung der Produkteigenschaften sowie in einer geringen Latexstabilität liegen. Erfindungsgemäß wird das Ziel durch Verwendung hochliophiler Emulgatoren, beispielsweise von Alkali- oder Ammoniumsalze Säuregruppen enthaltender halogenierter Oligovinylaromaten erreicht.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Dienkohlenwasserstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Dienkohlenwasserstoffen sowie deren Copolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart spezieller Emulgatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, zur Emulsionspolymerisation und Copolymerisation von Dienen und Gemischen von Dienen und ethylenisch ungesättigten Verbindungen, beispielsweise Styren oder Acrylnitril Emulgatoren mit ausgeglichener hydrophiler-liophiler Balance (HLB) einzusetzen. Zu diesen dem Stand der Technik entsprechenden Emulgatoren gehören carboxylgruppenhaltige Verbindungen wie Harz- oder Fettsäureseifen sowie Alkyl-, Aralkyl- und Alkylarylsulfonate bzw. -Sulfate (Houben Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 14/1 (1961) S. 192 - 199). Diese Substanzen sind wasserlöslich und haften mit dem liophilen Teil des Moleküls mehr oder weniger locker an der Oberfläche des Polymeren. Sie haben jedoch den Nachteil, daß zwecks Erlangung einer entsprechenden Latexstabilität zur Gewährleistung einer normal verlaufenden Polymerisationsreaktion hohe Anteile an Emulgator eingesetzt werden müssen.

Durch diese hohen Anteile besteht weiterhin der Nachteil, daß die Emulgatoren bei der Koagulation des Polymeren zum großen Teil im Endprodukt verbleiben und dessen Eigenschaften ungünstig beeinflussen bzw. bei entsprechender Aufarbeitung in das Abwasser gelangen und zur Schädigung der Umwelt beitragen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der genannten Nachteile, die bei Verwendung von Emulgatoren mit ausgeglichener HLB auftreten und die Umgehung der Schwierigkeiten, die der Anwendung von hochliophilen Emulgatoren bei der Polymerisation von Dienkohlenwasserstoffen entgegenstehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Polymerisation von Dienkohlenwasserstoffen zu entwickeln, das die obigen Anforderungen erfüllt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Emulsionspolymerisation von Dienkohlenwasserstoffen und deren Copolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen hochliophile, in der wässrigen Phase schwer lösliche Emulgatoren, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumsalze der Halogenierungs-, bevorzugt Bromierungsprodukte von Oligoaromaten, beispielsweise von alpha-Alkylstyren mit Carbonsäure-, Schwefelsäure- oder Sulfonsäureendgruppen eingesetzt werden. Es sind alpha-Alkylstyrene mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe geeignet. Der Oligomerisierungsgrad beträgt 2 bis 8, bevorzugt 4. Die Zahl der Säureendgruppen liegt bei 1 bis 2.

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren können auch im Gemisch mit bekannten Emulgatoren mit ausgeglichener HLB, beispielsweise Harz- oder Fettsäureseifen oder Alkyl-, Aralkyl- oder Alkylaryl-Sulfonaten oder -Sulfaten sowie Mischungen von diesen, angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren werden allein in Mengen von 0,5 bis 5,0 % oder in Gemischen mit bekannten Emulgatoren an-

teilig in Mengen von 0,1 bis 3,0 %, jeweils bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe, eingesetzt. Auf Grund der geringen Wasserlöslichkeit ist es vorteilhaft, die Emulgatoren entweder in der wässrigen Phase zu suspendieren, in dem zu polymerisierenden Kohlenwasserstoff zu lösen oder aus dem Kohlenwasserstoff, der wässrigen Phase und dem Emulgator eine Emulsion herzustellen.

Mit den genannten Emulgatoren erhält man, trotz der gegenüber bekannten Emulgatoren reduzierten Einsatzmenge, ausgezeichnete Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Koagulatbildung während der Polymerisation ist sehr gering. Gleichzeitig erhält man Latices mit wesentlich größeren Teilchen, die in einigen Fällen für die Anwendung von Bedeutung sind.

Anwendungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Charakterisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel 1

Zur Copolymerisation von Butadien - Styren im Verhältnis 70 zu 30 wird mit einem Phasenverhältnis von organischer zu wässriger Phase 1 : 1,5 polymerisiert. In dem Styren werden 2 % der Tetrabromverbindung von Oligomeren des alpha-Methylstyrens mit einem Oligomerisierungsgrad von 4 und 1,95 Carboxylendgruppen pro Molekül sowie 0,32 % tert.-Dodecylmerkaptan, beide bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe, gelöst. In der wässrigen Phase löst man 0,20 % kristallisiertes Trinatriumphosphat und 0,25 % Kaliumhydroxid, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, so daß sich nach dem Einrühren der Kohlenwasserstoffe mit dem Emulgator in der wässrigen Phase ein pH-Wert von 11,8 bis 12,0 einstellt. Kurz vor dem Ansetzen werden in der wässrigen Phase 0,40 % Kaliumperoxydisulfat und 0,02 % Triethanolamin gelöst. Zum Ansetzen saugt man nacheinander die wässrige Phase und das Styren in den evakuierten Autoklav und drückt das Butadien dazu. Die Polymerisation wird

bei 328 K bis 40 % Umsatz und danach bei 318 K bis 60 % Umsatz betrieben. Die Polymerisationsdauer beträgt 13 Stunden. Es wird ein stabiler Latex bei einer Koagulatbildung von 0,02 % erhalten. Das Copolymerisat ist in Toluol völlig löslich.

Beispiel 2

Zur Synthese eines Butadien-Acrylnitril-Copolymers mit 27 % Acrylnitril im Copolymer wird mit einem Phasenverhältnis von organischer zu wässriger Phase von 1 : 2 angesetzt. In dem Acrylnitril werden 1,5 % der im Beispiel 1 angewendeten Bromverbindung und 0,46 % an tert.-Dodecylmercaptan, beide bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe, gelöst.

In der wässrigen Phase löst man 0,20 % kristallisiertes Trinatriumphosphat und 0,10 % Kaliumhydroxid, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, so daß sich der pH-Wert der wässrigen Phase nach Verrühren mit den Kohlenwasserstoffen und dem darin gelösten Emulgator auf 11,5 einstellt. Kurz vor dem Ansetzen werden 0,20 % Kaliumperoxydisulfat, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, in der wässrigen Phase gelöst. Nach dem Einsaugen der wässrigen Phase und 28 Gew. Tln. des Acrylnitrils werden 72 Gew. Tle. Butadien zugeedrückt. Die Polymerisation wird bei 308 K in einem Rührautoklav betrieben. Nach 17 Stunden ist ein Umsatz von 80 % erreicht. Bei einer Koagulatbildung von 0,01 % erhält man einen stabilen Latex, aus dem nach dessen Koagulation ein Copolymerisat mit sehr guten Eigenschaften gewonnen werden kann. Die mittlere Teilchengröße im Latex beträgt 120 nm gegenüber einem herkömmlichen von 85 nm.

Beispiel 3

Wie im Beispiel 2 wird eine Copolymerisation von Butadien-Acrylnitril durchgeführt. Als Emulgator verwendet man hier ein Gemisch von 0,5 %, jeweils bezogen auf Kohlenwasserstoffe, der im Beispiel 1 angewendeten Bromverbindung 0,5 % Fettsäure-Kaliumseife mit einer Kettenlänge $C_{14} - C_{18}$ und

50 % Anteil an ungesättigten Fettsäuren sowie 0,5 % Harzemulgator, bestehend aus dem Kaliumsalz von disproportionierten Harzsäuren. Die Bromverbindung wird in der wässrigen Phase mit den weiteren wasserlöslichen Emulgatoren suspendiert. Durch Eintragen von 0,20 % kristallisiertem Natriumphosphat und 0,05 % Kaliumhydroxid, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, wird auf einen pH-Wert von 11,5 eingestellt. 0,2 % Kaliumperoxydisulfat werden vor dem Ansetzen in der wässrigen Phase gelöst, 0,49 % tert.-Dodecylmerkaptan löst man in dem Acrylnitril, beide bezogen auf Kohlenwasserstoffe. Nach dem Einsaugen der wässrigen Phase und des Acrylnitrils in den sauerstofffreien Autoklav und Zudrücken des Butadiens wird die Reaktion durch Aufheizen auf 308 K unter Rühren in Gang gesetzt.

Die Polymerisation wird bis 40 % Umsatz bei 308 K und anschließend bis 80 % Umsatz bei 303 K betrieben. Dabei wird der Umsatz von 80 % nach 23 Stunden erreicht. Die Koagulatbildung beträgt 0,02 %. Der Latex hat eine mittlere Teilchengröße von 165 nm.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Dienkohlenwasserstoffen wie Butadien, Alkyldienen und Halogendienen sowie deren Copolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, mit bekannten Initiatorsystemen und Kettenreglern, in Gegenwart von Emulgatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Emulgatoren hochliophile Substanzen, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumsalze der Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Schwefelsäureendgruppen enthaltenden Halogenierungsprodukte, bevorzugt Bromierungsprodukte von Oligovinylaromaten, beispielsweise alpha-Alkylstyren in Mengen von 0,5 bis 5,0 %, bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe, verwendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß 0,1 bis 3,0 % der hochliophilen Substanzen, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, im Gemisch mit bekannten Emulgatoren mit ausgeglichener hydrophiler - liophiler Balance verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die alpha-Alkylstyrene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten, der Oligomerisierungsgrad 2 bis 8, bevorzugt 4 beträgt und die Zahl der Säureendgruppen bei 1 bis 2 liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die hochliophilen Emulgatoren vor ihrem Einsatz in der wässrigen Phase des Polymerisationsansatzes suspendiert oder in den zu polymerisierenden Kohlenwasserstoffen gelöst und diese in der wässrigen Phase emulgiert werden.