



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

Int.Cl.³

(11)

207 107

3(51)

C 08 L 9/06

C 08 L 25/10

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

1) WP C 08 L/ 2321 001

(22) 27.07.81

(45) 15.02.84

- 1) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;
- 2) THIELE, KLAUS,DR. DIPL.-CHEM.;WULFF, DIRK,DR. DIPL.-CHEM.;GERECKE, JOCHEN,DR. DIPL.-CHEM.;
WINTZER, RUTH,DIPL.-CHEM.;DD;
MUNKELT, HILDEGARD,DIPL.-CHEM.;HENKEL, RUEDIGER,DIPL.-CHEM.;GUETTLER, DIETER,DIPL.-ING.;
HOFMANN, TATJANA,DIPL.-CHEM.;DD;
LOEFFLER, DAGMAR,DIPL.-CHEM.;PETZOLD, DAGMAR,BELGER, GOTTFRIED,DIPL.-CHEM.;
JUST, RICARDA,DIPL.-CHEM.;DD;
WIEGELMANN, HEINZ,DIPL.-CHEM.;DD;
- 3) siehe (72)
- 4) HENKE, GERHARD KOMB. VEB CHEMISCHE WERKE BUNA 4212 SCHKOPAU

4) SCHLAGFESTE POLYSTYREN-FORMMASSEN

7) Schlagfeste Polystyren-Formmassen werden durch einen Zusatz entsprechend 6 bis 12 Masse-% PB, bezogen auf die gesamte PS-Formmasse, eines Styren/SBR-Pfropfpolymeren der rutzusammensetzung 40 bis 60 Masse-% PS/60 bis 40 Masse-% PB hergestellt. Die Styren/SBR-pfropfpolymeren werden durch Polymerisation von Styren in Gegenwart von Latices von Styren-butadien-Emulsionscopolymeren (SBR) der Zusammensetzung 25 bis 30 Masse-% Styren/75 bis 30 Masse-% Butadien unter Verwendung einer Mischung öllöslicher Initiatoren, bestehend aus einer Diazoverbindung, insbesondere 2,2'-Azo-bis-[isobutyronitril], und einem Diacylperoxid und/oder einem Dialkylperoxidcarbonat, erhalten. Die auf diese Weise schlagfest ausgerüsteten S-Formmassen zeichnen sich besonders durch ein verbessertes Festigkeits-Steifigkeits-Härte-niveau sowie eine hohe Wärmeformbeständigkeit aus.

1

232100 1

Titel der Erfindung

Schlagfeste Polystyren-Formmassen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft schlagfeste Polystyren (PS)-Formmassen auf Basis von Styren/SBR-Pfropfpolymerisaten der Bruttozusammensetzung 40 - 60 Masse-% PS / 60 - 40 Masse-% PB, die durch Polymerisation von Styren auf Latices von Styren-Butadien-Kautschuken (SBR) der Zusammensetzung 25 - 30 Masse-% Styren / 75 - 70 Masse-% Butadien erhalten werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Da die Schlagfestigkeitserhöhung von PS durch den di-

rekten Zusatz von SBR, hergestellt nach der bekannten Emulsionscopolymerisation (R. Houwink, "Chemie und Technologie der Kunststoffe", 3. Auflage, Bd. II, Leipzig 1956, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., S. 159-179), auf Grund der geringen Verträglichkeit zwischen beiden Polymerkomponenten nur für wenige Anwendungsgebiete ausreicht, werden Verfahren und Technologien, die auf der Pfropfung von Styren bzw. von styrenhaltigen Monomermischungen auf Butadienkautschuke (neben SBR Butadien-Acrylnitril-Kautschuke, NBR, und besonders Polybutadiene, PB) und nachfolgender Abmischung der erhaltenen Pfropfpolymerisationsprodukte mit Homo-PS basieren, angewandt.

Der Kautschuk wird dabei zumeist im monomeren Styren gelöst, und nachfolgend werden diese Lösungen auspolymerisiert, wobei Polymerprodukte erhalten werden, die aus einer Styrenhomopolymer-Matrix, in der ein dispergiertes Mikrogel gepfropfter, vernetzter Kautschukteilchen enthalten ist, besteht (SB) (B. W. Bender, J. Appl. Polym. Sci. 9 [1965], 2887).

Die mittels Emulsionscopfropfpolymerisation unter Verwendung wasserlöslicher Initiatoren erhaltenen Styren-Kautschuk-Pfropfpolymerisationsprodukte benötigen im allgemeinen einen recht hohen Kautschukgesamtanteil (10 bis > 20 Masse-% PB) für eine ausreichende Erhöhung der Schlagfestigkeit (Jap. 12/177 [1963], US-PS 3 226 453, DD-WP 85 180). Das trifft auch für die zum Zwecke einer Verträglichkeitsverbesserung bekannten ternären Systeme aus PS, Styren-PB-Pfropfcopolymerisat und einem weiteren Kautschuk, wie z. B. SBR, zu (US-PS 2 755 270, US-PS 3 098 839).

Als wesentlicher Nachteil infolge eines hohen Gesamtkautschukgehaltes sind ein starkes Absinken der mechanischen Festigkeiten sowie eine geringe Alterungsbeständigkeit zu verzeichnen (DE-AS 1 273 180).

Besonders bei Abmischungen aus Emulsionspfropfpolymeren, PS und einer weiteren zugesetzten Kautschukkomponente werden an die homogene Verteilung der Einzelkomponenten hohe Anforderungen gestellt.

Suspensions-, Masse- und kombinierte Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren besitzen gegenüber Emulsionspolymerisationstechnologien sowohl technische als auch wirtschaftliche Vorteile.

Das Monomere wird in Gegenwart des gelösten Kautschuks (PS oder SBR) und öllöslicher radikalbildender Initiatoren im Umsatzbereich bis ca. 40 %, innerhalb dessen auch die Phaseninversion auftritt (Bildung von Tröpfchen einer Kautschuklösung, in vielen Fällen bei 15-18 % Umsatz), in einer flüssigen "polymeren Öl-in-Öl" (P00) Emulsion - mit dem Pfropfpolymeren praktisch als Verträglichkeitsvermittler zwischen Kautschuk- und Glasphase - polymerisiert. Mit weiterer Umsatzerhöhung (40 - 100 %) härtet die P00-Emulsion stufenweise zu einer festen Dispersion von Kautschukpartikeln in einer Homo-PS-Matrix aus, wobei die Struktur der P00-Emulsion erhalten bleibt und keine signifikanten morphologischen Änderungen auftreten (G. E. Molau und H. Keskkula, J. Polymer Sci. Part A-1 4 [1966], 1595-1607).

Die auf diese Weise erhaltenen schlagfesten Polymerisate (SB, auch ABS, MBS) besitzen außerdem eine gute Fließfähigkeit und Härte (US-PS 3 876 731).

Der Nachteil der bekannten Masse- und Suspensionspolymerisationsverfahren besteht darin, daß der als Pfropfsubstrat eingesetzte Kautschuk zuerst gelöst bzw. fein dispergiert werden muß und anschließend unter Berücksichtigung der Phasenseparation und -inversion, wodurch die hohe Empfindlichkeit gegenüber den technologischen und Reaktionsbedingungen bedingt ist, stufenweise Styren gepfropft wird.

Dabei nimmt mit steigendem Monomerumsatz die Bildung von Styrenhomopolymerisat zu.

Auch die Pfropfung von Styren und styrenhaltigen Monomermischungen auf Butadienkautschuke unter Aufrechterhaltung einer Monomer (Styren)/Polymer (Kautschuk)-Gelphase ist bekannt (DD-WP 136 971). Nicht zufriedenstellend bei diesem Verfahren sind der recht hohe Reststyrengehalt nach der Polymerisation, der sich auch auf die mechanischen Eigenschaften der Pfropfprodukte nachteilig auswirkt, und das unzureichende Zähigkeits-Steifigkeits-Festigkeits-Niveau.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, PS durch Zusatz von Styren/SBR-Pfropfpolymeren, deren Herstellung auf den Einsatz von bekannten SBR-Latices beruht und keinen größeren technischen Aufwand benötigt, mit einer hohen Schlagfestigkeit und einem verbesserten Zähigkeits-Steifigkeits-Festigkeits-Niveau sowie einer hohen Wärmeformbeständigkeit auszurüsten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, schlagfeste PS-Formmassen auf Basis von Styren/SBR-Pfropfpolymerisaten der Bruttozusammensetzung 40 - 60 Masse-% PS / 60 - 40 Masse-% PB, die durch Polymerisation von Styren auf Latices von SBR der Zusammensetzung 25 - 30 Masse-% Styren / 75 - 70 Masse-% Butadien erhalten und Homo-PS zugemischt werden, herzustellen.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die in einer Menge entsprechend 6 bis 12 Masse-% PB, bezogen

auf die gesamte Polystyren-Formmasse, Homo-PS zugemischten Styren/SBR-Pfropfpolymerisationsprodukte in Gegenwart von 1 bis 5 Masse-% (bezogen auf den Feststoffgehalt des vorgelegten SBR) einer Mischung bekannter öllöslicher Initiatoren, bestehend aus einer Diazoverbindung und einem Diacylperoxid und/oder einem Dialkylperoxidicarbonat, hergestellt werden.

Den PS-Formmassen können darüber hinaus weitere Verarbeitungshilfsstoffe, wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente, Füllstoffe, Treibmittel und andere, in den üblichen Konzentrationen hinzugesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

Unter Verwendung eines SBR-Pfropfsubstrates, erhalten bei 323 K unter Verwendung eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat und Fettsäure als Emulgator, $K_2S_2O_8$ als Initiator, der Zusammensetzung 27 Masse-% Styren/73 Masse-% Butadien in Form eines wäßrigen Latex (34 Masse-% Feststoff, 0,3 Masse-% 2,6-Di-tert-butyl-p-kresen als Antioxydants; nach TGL 25 689 Mooneyviskosität ML 1 + 4 = 50) werden die in Tabelle 1 angegebenen Styren/SBR-Pfropfpolymerisationsprodukte, die nach der Koagulation mittels $MgCl_2$ /Essigsäure-Zusatz und Abtrennung aus dem Fällbad bei 323 K getrocknet worden sind, hergestellt.

Tabelle 1

Herstellung und Zusammensetzung der Schlagzähmodifikatoren

T_{Pm} [K]	Initiatorsystem [Masse-%], bezogen auf SBR-Feststoff	MZ	PS-Anteil im S/SBR-Pfropf- polym. [Masse-%]	Bezeich- nung
338	1 % IPP	0,25	41,6	S/SBR-1
	1 % AIBN	0,50	51,4	S/SBR-2
353	0,7 % IPP	0,38	47,1	S/SBR-3
	1,4 % BPO	0,44	49,3	S/SBR-4
	1,4 % AIBN	0,50	51,4	S/SBR-5
333/	0,7 % IPP	0,35	46,2	S/SBR-6
353	0,7 % BPO	0,58	53,8	S/SBR-7
	0,7 % AIBN	0,70	57,1	S/SBR-8

T_{Pm}	-	Polymerisationstemperatur für Herstellung der S/SBR-Pfropfpolymerprodukte
MZ	-	Massezuwachs (Masseverhältnis: aufpolymeri- sierte Styrenmenge zu vorgelegter SBR-Menge)
BPO	-	Dibenzoylperoxid
IPP	-	Diisopropylperoxidicarbonat
AIBN	-	2,2'-Azo-bis[isobutyronitril]

Die zu modifizierenden Polystyrene (PS-I und PS-II) besitzen nachfolgende Kennwerte:

Kennwert	Dimen- sion	TGL-Prüf- vorschrift	PS-I	PS-II
K-Wert nach Fikentscher			60	70
Schlagbiegefe- stigkeit (SBF), 293 K	kJ/m^2	14068	25	49
Kerbschlagbiege- festigkeit (KSBF), 293 K	kJ/m^2	14068	2	2
Zugfestigkeit (ZF)	N/mm^2	14070	40	52
Grenzbiegefestig- keit (GBF)	N/mm^2	14067	84	105
Kugeldruckhärte (KDH) bei 60 s	N/mm^2	20924	145	145
Wärmeformbestän- digkeit nach Vicat (WFB)	K	17274	365	375
Schmelzindex	g/10 min	25244	15	3

Unter Zusatz von 0,1 Masse-% 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresen und einer Gleitmittelkombination aus 0,3 Masse-% Zinkstearat/ 1,0 Masse-% Hartparaffin (2,0 Masse-% für PS-I-Formmassen, Einsatz für Spritzgießen) werden die in Tabelle 2 angegebenen schlagfesten PS-Formmassen hergestellt, granuliert und ihre wichtigsten mechanischen Parameter sowie ihre Vicat-Wärmeformbeständigkeit bestimmt.

Tabelle 2 Bestimmung der wesentlichen Kennwerte der schlagfesten PS-Formmassen

Nr.	Formmasse	PB-Anteil [Masse-%]	SBF ¹⁾ , 293 K [kJ/m ²]	KSBF, 293 K [kJ/m ²]	GBF [N/mm ²]	ZF [N/mm ²]	KDH, 60 s [N/mm ²]	WFB [K]
1	S/SBR-5, PS-II	8,7	83/16-	22,5	56,5	35,3	110,3	368
2	S/SBR-6, PS-II	8,7	75/13-	19,3	57,6	38,5	112,5	366
3	S/SBR-7, PS-II	7,3	86/16-	19,6	58,7	33,6	110,9	368
4	S/SBR-7, PS-II	10,9	90/16-	22,3	54,7	32,0	104,9	368
5	S/SBR-8, PS-II	7,3	76/13-	21,7	74,3	49,0	118,2	374
6	S/SBR-8, PS-II	8,7	78/13-	22,1	74,8	51,8	110,1	373
7	S/SBR-8, PS-II	10,9	95/18-	27,3	67,6	47,4	102,8	369
8	S/SBR-8, PS-I	8,7	87/15-	24,5	70,5	48,6	106,5	372
9	S/SBR-9, PS-I	8,7	72/12-	18,5	68,8	45,3	108,4	375
10	S/SBR-10, PS-I	10,9	94/18-	29,4	59,6	40,5	106,3	370
11	S/SBR-10, PS-II	7,3	78/12-	19,5	58,5	39,6	102,5	371
12	S/SBR-11, PS-II	8,7	81/15-	19,2	57,2	38,4	100,5	369
13	S/SBR-12, PS-I	10,9	76/13-	18,3	57,0	38,3	99,6	368
14	S/SBR-12, PS-II	7,3	63/10-	14,8	57,5	37,5	102,8	369

1) SBF: Angabe 83/16- bedeutet, daß von 20 Prüfkörpern 16 nicht gebrochen sind und sich aus den restlichen 4 ein Mittelwert von 83 kJ/m² ergibt.

Erfindungsanspruch

Schlagfeste Polystyren-Formmassen auf Basis von Styren/SBR-Pfropfpolymerisaten der Bruttozusammensetzung 40 bis 60 Masse-% PS/60 bis 40 Masse-% PB, die durch Polymerisation von Styren auf Latices von SBR der Zusammensetzung 25 bis 30 Masse-% Styren/75 bis 70 Masse-% Butadien erhalten werden, gekennzeichnet dadurch, daß die in einer Menge entsprechend 6 bis 12 Masse-% PB, bezogen auf die gesamte Polystyren-Formmasse, Homo-PS zugemischten Styren/SBR-Pfropfpolymerisationsprodukte in Gegenwart von 1 bis 5 Masse-% (bezogen auf den Feststoffgehalt des vorgelegten SBR) einer Mischung bekannter öllöslicher Initiatoren, bestehend aus einer Diazoverbindung und einem Diacylperoxid und/oder einem Dialkylperoxidicarbonat, hergestellt werden.