



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 907 A1**

4(51) C 08 F 279/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 253 488 2

(22) 28.07.83

(44) 22.07.87

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Neupert, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Rothenhäußer, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Klodt, Sabina, Dipl.-Chem.; Rossow, Uwe, Dipl.-Ing.; Reinhold, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Polymermaterialien mit thermoelastischen Eigenschaften**

(57) Polymermaterialien mit thermoelastischen Eigenschaften auf der Grundlage von Styren-Butadien-Kautschuk mit besonderer Eignung zur Spritzgußverarbeitung werden durch Pfropfpolymerisation von Styren in Emulsion erhalten, wenn 35–65 % Styren, bezogen auf Kautschuk, unter Verwendung eines Diacylperoxids als Initiator auf einen Styren-Butadien-Kautschuk gepfropft werden und nach Erreichen eines Umsatzes von 60–65 % unter weiterer Zugabe von 10–35 % Styren die Initiierung zusätzlich mit einem wasserlöslichen Initiator erfolgt. Die so erzeugten Polymermaterialien weisen ein günstiges Festigkeits-Dehnungs-Niveau auf und sind besonders gut durch Spritzguß verarbeitbar. Sie eignen sich zur Herstellung von kompakten und feinzelligen Schuhsohlen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit thermoelastischen Eigenschaften und besonderer Eignung zur Verarbeitung durch Spritzgießen durch radikalische Pffropfpolymerisation von Styren und/oder gegebenenfalls Styrenderivaten und Butadien-Kautschuk mit einem Styrengehalt zwischen 0 und 30% in wäßriger Emulsion, **gekennzeichnet dadurch**, daß man bei Temperaturen zwischen 60 und 95°C 35–65% Styren und/oder gegebenenfalls eines Styrenderivats, bezogen auf Kautschuk, in Anwesenheit von 1–6% eines monomerlöslichen Diacylperoxids, wie z. B. Dibenzoylperoxid, bezogen auf Pffropfmonomeres, polymerisiert und nach Erreichen eines Umsatzes von 60–65% 0,5–6% eines anionaktiven Emulgators, 10–35% Styren, bezogen auf Kautschuk, und 1–6% eines wasserlöslichen Initiators, wie z. B. Kaliumpersulfat, zusetzt und die Polymerisation bis zum vollständigen Umsatz weiterführt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymermaterialien mit thermoelastischen Eigenschaften durch radikalische Polymerisation von Styren und/oder Styrenderivaten in Emulsion in Anwesenheit eines technisch verfügbaren Butadienkautschuks. Diese Polymere können vorzugsweise zur Spritzgußfertigung von Schuhsohlen verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Thermoelastische Polymere auf Grundlage der Monomere Styren und Butadien sind bereits in Form der Styren-Butadien-Dreiblockcopolymere bekannt. Diese Blockcopolymere enthalten einen weichen Polybutadien-Mittelblock, der durch je einen harten thermoplastischen Polystyrenblock flankiert ist. Diese Polymere werden u. a. in den Patenten US-PS 3265765, 3906057 und 3907929 beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt durch anionische Polymerisation, bei der bevorzugt Lithiumalkyle als Initiatoren eingesetzt werden. Diese Dreiblockpolymere sind durch eine Zweiphasenstruktur gekennzeichnet, die durch die Separation der Hart- und Weichsegmente zustande kommt.

Die Polystyren-Hartphase, die in Form kleinster Kugeln in die kontinuierliche Kautschukphase eingelagert ist, bildet unterhalb der Glasstemperatur des Polystyrens die Vernetzungsstellen der Polybutadienblöcke.

Auf Grund dieser Tatsache besitzen derartige Polymere bei Raumtemperatur die Eigenschaft eines vernetzten Kautschuks, wie hohe Dehnbarkeit und Zugfestigkeit bei ausgeprägter Rückstellkraft. Oberhalb der Glasstemperatur der Hartphase zeigen diese Polymere thermoplastische Eigenschaften und sind wie Thermoplaste verarbeitbar. Der Hauptvorteil solcher Materialien liegt im Wegfall der aufwendigen Vulkanisation gegenüber herkömmlichen Kautschuken.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Produkte besteht jedoch in der technisch und ökonomisch recht aufwendigen Synthese durch anionische Polymerisation. Außerdem tritt oberhalb 60°C bereits eine merkliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auf.

Durch radikalische Polymerisation sind derartige Dreiblockstrukturen bisher nicht darstellbar. Die Kopplung von Hart- und Weichsegmenten ist durch radikalische Pffropfpolymerisation möglich. Dabei tritt jedoch stets eine beträchtliche Vernetzung der Kautschukphase auf und die auf diesem Weg herstellbaren Pffropfpolymerisate von z. B. Styren und styrenhaltigen Monomermischungen auf eine Styren/Butadien-Pffropfgrundlage können als Schlagzähmodifikatoren, z. B. für Polystyren, eingesetzt werden (DD-WP 136971).

Das Festigkeits-Härte- und Dehnungsverhalten derartiger, meist hochstyrenhaltiger Pffropfpolymere, erlaubt jedoch nur einen begrenzten Einsatz dieser Materialien auf dem Kautschuksektor.

Auch die technisch genutzten Verfahren zur Pffropfpolymerisation in Emulsion oder Suspension sind vorrangig auf die Darstellung von schlagfestem Polystyren oder von Schlagzähmodifikatoren für Polystyren gerichtet (US-P 3876731, DE-OS 2506311). Polymere mit der für vulkanisierte Kautschuke typischen Eigenschaftskombination von hoher Festigkeit, Dehnung und Elastizität bei niedriger Härte werden nach diesen Verfahren nicht erhalten.

Vernetzte bzw. hochvernetzte thermoplastisch-elastomere Pffropfpolymere werden in den DOS 2853570 und 2853572 beschrieben. Sie werden durch radikalische Pffropfpolymerisation in Emulsion erzeugt, wenn als Pffropfgrundlage Polybutadien bzw. Butadienmischpolymerisate mit z. B. Styren oder Acrylnitril mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad eingesetzt werden. Mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und Ethylen-Propylen-Kautschuken als Pffropfgrundlage wird in Lösung gepfropft. Als Pffropfmonomere werden Styren und Styrenderivate sowie Methacrylsäureester und Acrylnitril eingesetzt. Als Initiator wird für die Pffropfung in Emulsion ausschließlich Kaliumpersulfat verwendet. So wird bei der Pffropfpolymerisation von Styren auf einen gering vernetzten Styren-Butadien-Kautschuk mit 3,5% Kaliumpersulfat, bezogen auf Pffropfmonomeres, bei einem Endstyrengehalt von 50% ein Produkt mit einer Zugfestigkeit von 12,5 MPa, einer Bruchdehnung von 415%, einer Strukturfestigkeit von 180 N und einer Härte (Shore A, 23°C) von 70 erhalten.

Wird unter analogen Bedingungen Styren auf einen Styren-Butadien-Kautschuk mit einem Gelgehalt von 85% ebenfalls bei 63–65°C gepfropft, so resultiert ein Produkt mit einer Zugfestigkeit von 17,5 MPa, einer Bruchdehnung von 415% und einer Strukturfestigkeit von 210 N.

Obwohl diese Pffropfpolymerisate eine etwas verbesserte Wärmestandfestigkeit gegenüber Styren-Butadien-Dreiblockcopolymeren aufweisen, verfügen sie nicht über das für Kautschukanwendungen erforderliche Dehnungsverhalten, das sich mit Erhöhung des Styrengehaltes zur Steigerung der Festigkeitswerte weiter verschlechtert.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch Modifizierung von Butadien-Kautschuken Polymermaterialien mit thermoelastischen Eigenschaften herzustellen, die ohne nachträgliche Vulkanisation Eigenschaften vulkanisierter Kautschuke aufweisen und im Gegensatz zu diesen thermoplastisch verform- und verarbeitbar sind und eine besondere Eignung zur Verarbeitung durch Spritzguß aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymermaterialien mit thermoelastischen Eigenschaften durch radikalische Polymerisation in Anwesenheit von Butadien-Kautschuken zu entwickeln, die die voranstehend genannten Anforderungen erfüllen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man bei Temperaturen zwischen 60 und 95°C in einem technisch verfügbaren Butadien-Kautschuk-Latex mit einem Styrangehalt zwischen 0 und 30% Styren und/oder gegebenenfalls ein Styrenderivat in Mengen von 35–65%, bezogen auf Kautschuk, unter Verwendung von 1–6%, bezogen auf Styren, eines monomerlöslichen Diacrylperoxids, wie z. B. Dibenzoylperoxid, polymerisiert und nach Erreichen eines Umsatzes von 60–65% und Zugabe weiteren Styrens die Pfropfpolymerisation unter zusätzlicher Initiierung mit dem wasserlöslichen Initiator Kaliumpersulfat zu Ende führt.

Bei dieser Verfahrensweise werden Produkte erhalten, die neben guten Festigkeits-, Dehnungs- und Elastizitätseigenschaften im Niveau vulkanisierter Kautschuke eine besonders gute Eignung zur Verarbeitung dieser Produkte durch die Spritzgußtechnologie aufweisen. Dies wird durch Besonderheiten der Morphologie dieser Produkte bedingt, die sich durch das angewandte Verfahren der Styrennachdosierung und der Initiierung sowohl in der Polymer/Monomerphase als auch in der wäßrigen Phase herausbilden.

Ausführungsbeispiel

In einem 2-l-Sulfierkolben mit KPG-Rührer werden nach dem Spülen mit Stickstoff 1000 Teile eines Styren-Butadien-Kautschuklatex (Styrangehalt 24%, Teilchengröße 140 nm, Feststoffgehalt 33,8%) vorgelegt. Danach werden 150 Teile Styren (I) und die entsprechende Menge Dibenzoylperoxid (siehe Tabelle 1) zugesetzt und 1 Stunde unter Rühren dispergiert. Danach wird auf Reaktionstemperatur erwärmt. Beim Erreichen von ca. 60% Umsatz wird dem Reaktionsansatz ein Gemisch aus Mersolat und Kaliumpersulfat in 300 Teilen Wasser und danach weiteres Styren (II) zugesetzt und die Polymerisation zu Ende geführt. Die Mengenangaben sind in Tabelle 1 enthalten.

Nach Abschluß der Polymerisation werden dem Reaktionsgemisch 1% Di-tert.-butyl-p-Kresol, bezogen auf Polymeres, als wäßrige Emulsion zugesetzt und das Polymerisat bei 50–60°C unter Zusatz von NaCl/Schwefelsäure oder MgCl₂/Essigsäure gefällt.

Das Polymere wird bei 60°C unter Vakuum getrocknet. Vor der Herstellung der Prüfkörper werden die Produkte 5 Minuten bis 140°C verwalzt.

Tabelle 1

Beispiel	Styren I	Styren II	BPO	KPS	Mersolat	Zugfestigkeit	Bruch- dehnung	Spritzverhalten
	% ¹⁾	% ¹⁾	tl.	tl.	tl.			
1	50	0	4,5	0	0	14,1	650	schlecht
2	50	10	4,5	1,5	2,5	15,5	570	genügend
3	50	25	4,5	2,5	2,5	16,3	540	sehr gut
4	40	0	4,5	0	0	11,2	710	nicht spritzbar
5	40	25	4,5	2,5	2,5	12,4	590	genügend

1) bezogen auf Kautschuk