



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 408 758 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

9037/98
US98003500

(51) Int. Cl.⁷: **C08K 3/26**

(22) Anmeldetag:

23.02.1998

C08L 15/02

(42) Beginn der Patentdauer:

15.07.2001

(45) Ausgabetag:

25.03.2002

(30) Priorität:

06.03.1997 US 811795 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

EXXON CHEMICAL PATENTS INC.
77520 BAYTOWN (US).

(56) Entgegenhaltungen:

US 4130519A (R. ROPER ET AL.), 1978-12-19

(54) STABILISIERUNG VON HALOGENIERTEM KAUTSCHUK

AT 408 758 B

(57) Halogenierte Kautschuk-Polymeren werden mit einem Additiv, das aus der aus Bicarbonaten und Carbonaten von Alkali- und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, gegen Farbveränderung stabilisiert. Das Additiv wird den Kautschuk-Polymeren nach Entwässern in der Fertigstellungsphase ihrer Herstellung zugesetzt. Die Vulkanisierbarkeit der stabilisierten Kautschuke wird durch das Additiv nicht nachteilig beeinflusst.

Diese Erfindung betrifft die Stabilisierung halogenierter Kautschuke, wie Halogenbutylpolymere und bromierte Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymere, mit einer kleineren Menge einer schwachen Base.

Halogenierte Kautschuke werden im allgemeinen durch Halogenieren eines Kautschuk-Polymers wie Isobutylen-Isopren-Copolymer oder Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymer in einem organischen Lösungsmittel hergestellt. Das ergibt eine Lösung des halogenierten Polymers, die Halogenwasserstoff als Nebenprodukt enthält. Das Halogenid wird typischerweise mit einer wäßrigen Base neutralisiert, und die resultierende Mischung wird gestript, um ein neutralisiertes halogeniertes Polymer in Form von feuchten Krümeln zu erhalten, die typischerweise etwa 50 Gew.-% Wasser enthalten. Die feuchten Krümel werden dann in einem Entwässerungsextruder, einer Presse, einem Walzwerk, einem Trockner oder dergleichen entwässert, um entwässerte Krümel mit üblicherweise weniger als etwa 10-20 Gew.-% Wasser zu erhalten. Die entwässerten Krümel werden dann in einem Extruder oder einer gleichwertigen Vorrichtung mit anderen Additiven, wie Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder dergleichen fertiggestellt, um ein relativ trockenes halogeniertes Kautschukprodukt zu erhalten, das für die Lagerung und den Versand typischerweise zu Ballen gepreßt wird.

Im Falle der Halogenbutylpolymere weiß man, daß sie unter Wärmeeinfluß, während der Fertigstellung oder Lagerung Dehalogenierungsreaktionen durchmachen, was Abbau und Farbveränderung des Polymers bewirken kann. Typischerweise wurden etwa 1-1,5 Gew.-% eines Additivs, wie epoxidiertes Sojaöl (ESBO), zu den Halogenbutylpolymeren während der Fertigstellungsphase zugesetzt, um Dehalogenierung und Farbveränderung während der Lagerung zu verhindern. ESBO ist jedoch relativ teuer und neigt dazu, die Halogenbutylpolymere klebriger zu machen, und vermindert die Grünfestigkeit.

Aufgrund der höheren Stabilität der bromierten Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymere, die unter der Handelsbezeichnung EXXPRO™ erhältlich sind, und der Unzweckmäßigkeit von Additiven wie ESBO, werden Additive wie ESBO typischerweise in den EXXPRO™-Polymeren nicht verwendet. Dennoch werden gelegentlich Fälle von orangefarbener Verfärbung der EXXPRO™-Polymeren festgestellt, insbesondere bei hohen Bromgehalten, beispielsweise 2 Gew.-% Brom.

Folglich besteht Bedarf an einer Lösung des Problems der Farbveränderung der EXXPRO™-Polymere und an weniger teuren Additiven für die Halogenbutylpolymere, die die Klebrigkeit und Grünfestigkeit der Halogenbutylpolymere nicht beeinflussen.

Zum Stand der Technik wird auf die US-PS 4 130 519 verwiesen. Diese erwähnt weder halogenierte Isobutylen-co-Methylstyrol-Polymeren, noch das Problem des Gelbwerdens. Insbesondere wird darin die Verwendung schwacher Basen, wie Alkalimetallbicarbonate oder -carbonate, zur Eliminierung der Bildung gelber Flecken an Polymerballen nicht diskutiert. Gemäß dieser Patent-Schrift ist die Verwendung von drei Bestandteilen erforderlich. In Spalte 1, Zeile 46 und Zeile 61, Spalte 2, Zeile 54, und Spalte 6, Zeile 48, wird gelehrt, daß die Kombination der drei Bestandteile (a), (b) und (c) für den Erfolg der Erfindung kritisch ist. Weiters unterstreichen die in der US-PS 4 130 519 dargelegten Vergleichsbeispiele den erforderlichen Schritt der gegenständlichen Anmeldung. Eine genaue Überprüfung zeigt, daß selbst in Gegenwart von Calciumhydroxid das Gelbwerden nicht eliminiert wird. Bei jeder der Proben 1, 2, 3 und 4 gibt es hinsichtlich des Gelbwerdens nur geringfügige Veränderung. Bei Eliminierung von Calciumhydroxid (4 vs. 6, 4 vs. 5, 2 vs. 5 und 3 vs. 6) änderte sich der Helligkeitswert für jedes dieser Beispiele um nur eine Einheit.

Es wurde gefunden, daß halogenierter Kautschuk mit einer kleinen Menge einer Base, vorzugsweise einer schwachen Base, wirksam stabilisiert werden kann, ohne daß die Vulkanisierbarkeit, die Klebrigkeit oder die Grünfestigkeit des halogenierten Kautschuks nachteilig beeinflußt wird. Durch Zusetzen der Base während der Fertigstellungsphase kann ein stabilisierter halogenierter Kautschuk erhalten werden, der im wesentlichen frei von Verfärbung ist und der praktisch keine Veränderung der physikalischen Eigenschaften oder der Vulkanisierbarkeits-Charakteristika zeigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach eine trockene innige Mischung von Isobutylen-co-Methylstyrol-Halogenmethylstyrol und einem Polymerstabilisator gegen Gelbwerden, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator eine aus der Gruppe bestehend aus Bicarbonaten und Carbonaten von Alkali- und Erdalkalimetallen ausgewählte schwache Metallbase enthält, die in der Mischung in einer Menge von weniger als 1 Gew.-% vorhanden ist.

- In einem Aspekt bietet die vorliegende Erfindung eine Verbesserung in einem Verfahren zur Herstellung von halogeniertem Kautschuk. Das Verfahren beinhaltet die Schritte: Halogenieren eines Kautschuk-Polymers in einer organischen Lösung zur Bildung einer Lösung von halogeniertem Kautschuk und Halogenwasserstoff, Neutralisieren der Halogenwasserstofflösung mit einem wäßrigen alkalischen Material, Strippen des Lösungsmittels von der neutralisierten Lösung zur Bildung feuchter Krümel von halogeniertem Kautschuk, Entwässern der Krümel auf weniger als etwa 10-20 Gew.-% Wasser und Versetzen der Krümel mit einem oder mehreren stabilisierenden Additiven. Die Verbesserung besteht darin, daß 15 bis 10000 ppm einer schwachen Metallbase, vorzugsweise einer Alkali- oder Erdalkalimetallbase zugesetzt werden.
- 5 In einem anderen Aspekt bietet die vorliegende Erfindung eine trockene, innige Mischung von halogeniertem Kautschuk und einer stabilisierenden Menge von weniger als 1 Gew.-% einer Base.
- 10 In einem weiteren Aspekt bietet die vorliegende Erfindung eine innige Mischung von bromiertem Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymer und 15 bis 10000 ppm einer schwachen Base, weniger als 0,3 Gew.-% Wasser umfassend.
- 15 Ein anderer Aspekt der Erfindung ist die Bereitstellung einer innigen Mischung von halogeniertem Kautschuk und 15 bis 10000 ppm einer schwachen Metallbase.
- 20 Die Halogenierung von Kautschuk-Polymeren ist z.B. aus den US-Patenten 4384072 (Newman et al.); 4486575 (Newman et al.); 4501859 (Newman et al.); 5077345 (Newman et al.); 5286804 (Powers et al.); 5087674 (Gardner et al.) und 4513116 (Kowalski et al.) bekannt, die hier alle durch Bezugnahme zum Inhalt gemacht werden. Besonders bevorzugte halogenierte Kautschuke gemäß der vorliegenden Erfindung schließen Halogenbutylkautschuke und bromierte Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymere ein.
- 25 Die erfindungsgemäß verwendete Base wird in einer Menge verwendet, die für die Stabilisierung des halogenierten Kautschuks wirksam ist, üblicherweise mindestens 15 ppm, vorzugsweise mindestens 50 ppm, speziell mindestens 100 ppm. Um eine Verfärbung der halogenierten Kautschuke zu verhindern, gibt es keine spezielle Obergrenze der Basenmenge, die verwendet werden kann, aber im allgemeinen ist es zweckmäßig, 10000 ppm oder weniger zu verwenden, um nachteilige Effekte auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des halogenierten Kautschuks, wie Vulkanisierbarkeit, Klebrigkeit und Grünfestigkeit, zu vermeiden. Vulkanisierbare halogenierte Kautschuke enthalten vorzugsweise weniger als 10000 ppm Basenadditiv, bevorzugter weniger als 1000 ppm, und speziell weniger als 500 ppm. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das stabilisierende Additiv Natriumbicarbonat in einer Menge von 100-500 ppm (auf das Gewicht bezogen) des halogenierten Kautschuks zugesetzt.
- 30 Die schwache Base als Additiv wird dem halogenierten Kautschuk im üblichen Herstellungsverfahren zugesetzt, nachdem der halogenierte Kautschuk vorzugsweise auf weniger als 20 Gew.-% Wasser, bevorzugter auf weniger als 10 Gew.-% Wasser entwässert wurde. Das Additiv wird während jenes Verfahrensschrittes zugesetzt, in dem der entwässerte halogenierte Kautschuk weiter auf beispielsweise weniger als 0,3 Gew.-% Wasser in einem Fertigstellungsextruder, einem Walzwerk, einem Trockner oder dergleichen getrocknet wird.
- 35 40 Das Additiv wird im allgemeinen in Form einer konzentrierten Lösung zugesetzt, z.B. einer 10 gew.-%igen wäßrigen Natriumbicarbonatlösung. Das Additiv kann auch in Form eines trockenen Pulvers zugesetzt werden, aber das ist im allgemeinen schwieriger in das Polymer zu dosieren. Das Additiv sollte dem Polymer nach dem Entwässern zugesetzt werden, um die Entfernung des Additivs im Zuge der Entfernung des Wassers zu vermeiden. In der Additivlösung eingeschlossenes Wasser wird im allgemeinen im Fertigstellungsextruder entfernt. Im allgemeinen enthält das fertiggestellte Polymer weniger als 1 Gew.-% Wasser, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% Wasser. Es ist nur erforderlich, daß das Additiv innig mit dem Polymer vermischt wird.
- 45 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele illustriert.
- 50 55 Beispiel 1: Wirkung von NaHCO₃ auf farblich verändertes EXXPRO™-Polymer: Dieses Beispiel beschreibt die anfängliche Beobachtung der Wirkung von NaHCO₃ (Natriumbicarbonat) und anderer Basen auf verfärbte EXXPRO™-Polymere. In diesem Versuch wurden 40 g verfärbtes (orange) EXXPRO™-Polymer (MDX 90-10) in einem Brabender-Mischer bei ungefähr 180°C gewalzt (gemischt), und der Polymerschmelze 0,06 g NaHCO₃-Pulver zugesetzt, und es wurde weitere 15 Minuten gemischt. Dann wurde das Polymer aus dem Brabender-Mischer entfernt und

5 für die Untersuchung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde beobachtet, daß die orangefarbene Verfärbung vollkommen eliminiert war. Es wurde festgestellt, daß andere Basen, wie DHT (Magnesium-Aluminium-Hydroxycarbonat), ebenfalls beim Eliminieren der orangefarbenen Verfärbung bei EXXPRO™-Polymer wirksam waren. Ähnliche Ergebnisse wurden beim Mischen von 200-1000 ppm NaHCO₃ und verfärbtem EXXPRO™-Polymer (MDX 90-10) in einem kleinen Haake-Laborextruder bei ungefähr 200°C erhalten. Beide Versuche zeigten, daß die Zugabe von NaHCO₃ oder anderer schwacher Basen die Verfärbung von EXXPRO™-Polymeren eliminieren kann.

10 Beispiel 2: Zusetzen von 220 ppm NaHCO₃ zu EXXPRO™-Polymer: Dieses Beispiel beschreibt die Zugabe von 220 ppm NaHCO₃ in das EXXPRO™-Polymer und die Wirkung auf die Polymervulkanzation. Während der normalen Herstellung eines EXXPRO™-Polymers, nämlich MDX 93-5, das etwa 0,49 Mol-% Benzyl-Brom (etwa 0,9 Gew.-% Brom) enthält, wurde insgesamt 220 ppm festes NaHCO₃-Pulver zu den Polymerkrümeln über einen Feststoffaufgeber gerade vor dem Polymertrichter des Trocknungsextruders zugegeben, wobei die Zugabemenge jeweils proportional zur Polymeraufgabegeschwindigkeit war. Das fertige Polymer wurde dann mit einer Standardrezeptur (100 phr Polymer, 40 phr IRB #6 Ruß, 2 phr Stearinäure, 1 phr Zinkoxid und 1 phr Zinkstearat) compoundiert. Das compoundierte Polymer wurde Seite an Seite mit der Vergleichsprobe ohne NaHCO₃ in einem Standard-Monsanto-Rheometer ODR 2000E (160°C, 60 min, 3° arc) geprüft, um den Effekt von 220 ppm NaHCO₃ auf die Vulkanisation zu evaluieren. Die Abkürzungen in den folgenden Tabellen sind auf dem Gebiet gut bekannt und können leicht in ASTM-Standards gefunden werden, die von Durchschnittsfachleuten in der Industrie verwendet werden.

15 Die Abkürzungen, wie sie durch ASTM-Standards in "Rubber Technology", p. 149 (Chapman & Hall 1995), definiert werden, sind wie folgt:

20 25 ML = minimales Drehmoment; MH = maximales Drehmoment; Ts2 = Scorchzeit; T25 = Zeit zu 25% Vulkanisation; T50 = Zeit zu 50% Vulkanisation; T90 = Zeit zu 90% Vulkanisation.

Die Ergebnisse werden in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1

Probe (MDX 93-5)	ML (dNm)	MH (dNm)	Ts2 (min)	T25 (min)	T50 (min)	T90 (min)
Vergleich (kein NaHCO ₃)	12,43	35,38	5,65	8,44	15,21	27,61
180 ppm NaHCO ₃	12,13	34,82	6,07	8,76	16,32	29,10
220 ppm NaHCO ₃	12,53	35,84	6,88	10,05	17,10	30,69

30 35 40 Die Daten zeigen, daß die Gegenwart von 220 ppm NaHCO₃ dazu neigt, die Vulkanisationsgeschwindigkeit von EXXPRO™-Polymer leicht zu verlangsamen, aber der Einfluß auf den abschließenden Vulkanisierzustand von EXXPRO™-Polymer ist nicht signifikant. Im nicht vulkanisierten EXXPRO™-Polymer, das 220 ppm NaHCO₃ enthielt, wurde selbst nach 18 Monaten Lagerung keine Farbveränderung beobachtet. Dieses Beispiel bestätigt, daß die Gegenwart von 220 ppm NaHCO₃ die orangefarbene Verfärbung von EXXPRO™-Polymer wirksam verhindern kann.

45 Beispiel 3: Zugabe von 500 ppm NaHCO₃ zu EXXPRO™-Polymer: Es wurde ein ähnlicher Versuch wie Beispiel 2 durchgeführt, außer daß MDX 90-10 EXXPRO™-Polymer (enthält 2 Gew.-% Brom am Polymer) und 500 ppm NaHCO₃ den Polymerkrümeln anstelle von 200 ppm NaHCO₃, wie im Beispiel 2, zugesetzt wurden. Eine ähnliche Evaluation des Effekts von NaHCO₃ wurde auf die Vulkanisation im Vergleich zu einer Vergleichsprobe ohne Zugabe von NaHCO₃ durchgeführt. Die Ergebnisse der Evaluation werden in der Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Probe (MDX 90-10)	ML (dNm)	MH (dNm)	Ts2 (min)	T25 (min)	T50 (min)	T90 (min)
Vergleich (kein NaHCO ₃)	18,29	90,08	2,55	5,01	5,82	10,75
500 ppm NaHCO ₃	17,10	90,83	2,27	5,19	6,06	12,00

5 Wieder hat die Gegenwart von 500 ppm NaHCO₃ minimalen Einfluß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit und den abschließenden Vulkanisierzustand des EXXPRO™-Polymers. Selbst nach 18 Monaten Lagerung wurde keine Farbveränderung des nicht vulkanisierten Polymers beobachtet.

10 Beispiel 4: Zugabe von 300 ppm DHT zu EXXPRO™-Polymer: Ein anderer Versuch wurde 15 unter ähnlichen Bedingungen wie Beispiel 2 durchgeführt, außer daß etwa 300 ppm einer anderen schwachen Base, nämlich DHT (Magnesium-Aluminium-Hydroxycarbonat), verwendet wurden. Eine Untersuchung hinsichtlich des Einflusses von DHT auf die Vulkanisation im Vergleich zur Vergleichsprobe ohne DHT wurde unter Verwendung der gleichen Rezeptur und der gleichen Prüfbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in der nachstehenden Tabelle 3 gezeigt.

20

TABELLE 3

Probe (MDX 93-5)	ML (dNm)	MH (dNm)	Ts2 (min)	T90 (min)
Vergleich (kein DHT)	14,72	35,55	4,69	26,17
300 ppm DHT	15,12	35,02	5,52	26,46

25 Ähnlich wie NaHCO₃ verzögert die Gegenwart von 300 ppm DHT die Vulkanisationsgeschwindigkeit von EXXPRO™-Polymer bei minimalem Einfluß auf den abschließenden Vulkanisierzustand des EXXPRO™-Polymers. Wieder wurde bei dem nicht vulkanisierten Polymer selbst nach 30 18 Monaten Lagerung keine Farbveränderung beobachtet.

35 Die Erfindung wird durch die vorhergehende Beschreibung illustriert, die nur beispielhafte Ausführungsformen darstellt, die Erfindung aber nicht einschränken soll. Zahlreiche Änderungen und Modifizierungen werden den Fachleuten auf dem Gebiet in bezug auf die vorhergehende Beschreibung einfallen. Es ist beabsichtigt, daß alle solchen Variationen und Modifizierungen innerhalb des Umfangs und Inhalts der beigefügten Ansprüche davon umfaßt sein sollen.

PATENTANSPRÜCHE:

40

1. Trockene innige Mischung von Isobutylen-co-Methylstyrol-Halogenmethylstyrol-Polymer und einem Polymerstabilisator gegen Gelbwerden, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator eine aus der Gruppe bestehend aus Bicarbonaten und Carbonaten von Alkali- und Erdalkalimetallen ausgewählte schwache Metallbase enthält, die in der Mischung in einer Menge von weniger als 1 Gew.-% vorhanden ist.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie weniger als 1 Gew.-% Wasser enthält.
3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die schwache Metallbase ein Alkalimetallbicarbonat oder -carbonat ist.
4. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Isobutylen-co-Methylstyrol-Halogenmethylstyrol ein Isobutylen-co-Methylstyrol-Brommethylstyrol-Terpolymer ist.
5. Innige Mischung von bromiertem Isobutylen-p-Methylstyrol-Halogenmethylstyrol-Copolymer, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als Stabilisator 15 bis 10000 ppm einer aus der Gruppe bestehend aus Bicarbonaten und Carbonaten von Alkali- und Erdalkalimetallen ausgewählten schwachen Metallbase und weniger als 1 Gew.-% Wasser enthält.

6. Mischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Stabilisator 50 bis 1000 ppm Alkalimetallbicarbonat enthält.
7. Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallbicarbonat Natriumbicarbonat ist.
- 5 8. Mischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 100 bis 500 ppm Natriumbicarbonat enthält.
9. Verfahren zur Herstellung eines Isobutylen-co-Methylstyrol-Halogenmethylstyrol-Polymers, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:
 - (a) Halogenieren von einem Isobutylen-co-Methylstyrol-Polymer in einer organischen Lösung zur Bildung einer Lösung von halogeniertem Polymer und Halogenwasserstoff, (b) Neutralisieren der Halogenwasserstofflösung mit einem wässrigen alkalischen Material, (c) Strippen des Lösungsmittels von der neutralisierten Lösung zur Bildung feuchter Krümel von halogeniertem Kautschuk, (d) Entwässern der Krümel auf weniger als 20 Gew.-% Wasser und Versetzen der Krümel mit einem oder mehreren stabilisierenden Additiven, um ein halogeniertes Kautschukprodukt zu erhalten,
 - 10 dadurch gekennzeichnet, dass als stabilisierende Additive im Fertigstellungsschritt 15 bis 10000 ppm einer aus der Gruppe bestehend aus Bicarbonaten und Carbonaten von Alkalien und Erdalkalimetallen ausgewählten schwachen Metallbase eingesetzt werden.
 - 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als stabilisierendes Additiv 50 bis 1000 ppm Alkalimetallbicarbonat oder -carbonat eingesetzt werden.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als stabilisierendes Additiv 100 bis 500 ppm des Alkalimetallbicarbonats oder -carbonats eingesetzt werden.
 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Natriumbicarbonat als stabilisierendes Additiv eingesetzt wird.
 - 25 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Isobutylen-co-Methylstyrol-Polymer bromiertes Isobutylen-p-Methylstyrol-Halogenmethylstyrol ist.
 14. Trockene innige Mischung von einem Isobutylen-co-Methylstyrol-Halogenmethylstyrol-Polymer und einem Polymerstabilisator gegen Gelbwerden, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerstabilisator(en) gegen Gelbwerden eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallbicarbonat und -carbonat in einer Menge von weniger als 1 Gew.-% bezogen auf die Mischung anwesend ist/sind, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Stabilisator Natriumbicarbonat ist.
 - 30 15. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator Natriumbicarbonat ist.

35

KEINE ZEICHNUNG

40

45

50

55