



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1597 18

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 2/24

C 08 F 20/44

C 08 F 36/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2308 607

(22) 17.06.81

(44) 30.03.83

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU; DD;
 (72) GAERTNER, PETER, DR. DIPL.-CHEM.; SPEISER, JOHANN; SCHAB, PETER, DR. DIPL.-CHEM.;
 STOECKEL, JUERGEN, DIPL.-CHEM.; DD;
 STRICKER, JOERG, DR. DIPL.-CHEM.; HARWART, MARTIN, DR. DIPL.-CHEM.;
 NAGEL, WILHELM, DIPL.-CHEM.; DD;
 (73) siehe (72)
 (74) ANGELIKA KULIK, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

- (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND KOAGULATION VON
 SYNTHESEKAUTSCHUK/POLYVINYLCHLORID-VERSCHNITTEN

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von Verschnitten aus Butadien-Acrylnitril-Kautschuken und Polyvinylchlorid (PVC), die durch Vermischen von Butadien-Acrylnitril-Kautschuk-Latices und Polyvinylchlorid-Latices entstehen. Diese Verschnitte werden in der Latexform beispielsweise zur Beschichtung von Trägermaterialien oder nach der Koagulation der Verschnitt-Latices zur Herstellung ozon- und witterungsbeständiger Gummiartikel verwendet. Ziel der Erfindung ist es, Copolymerisate aus Butadien und Acrylnitril nach radikalischem Mechanismus als Synthesekautschuk-Basiskomponente für Verschnitte mit PVC nach einem Verfahren herzustellen, welches die Beeinflussung der Verschnitteigenschaften und eine wahlweise Aufarbeitung der Verschnittlatices multivalent nach den bisher bekannten Aufarbeitungsverfahren ermöglicht. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Emulgatoren für die Polymerisation der Butadien-Acrylnitril-Kautschuk-Komponente natürliche und/oder synthetische Carbonsäuresalze mit oder ohne Zusatz anderer Emulgatoren und Dispergatoren verwendet werden und die Copolymerisation bei ein- oder mehrfacher Dosierung des Molekulargewichtsreglers derart durchgeführt wird, daß Mooney-ViskositätsEinstellungen von $ML_{1+4} = 10$ bis 70, vorzugsweise 10 bis 30, erzielt werden.

-1- 230860 7

Anmelder: Kombinat VEB Chemische Werke Buna
Vertretungs-
bevollmächtigter: Dr. Harry Schließ
im Kombinat VEB Chemische Werke Buna
4212 Schkopau

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung und Koagulation von
Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verschnitten aus Butadien-Acrylnitril-Kautschuken und Polyvinylchlorid, die durch Vermischen von Butadien-Acrylnitril-Latices und Polyvinylchlorid-Latices entstehen, wobei beide Ausgangslatices durch radikalische Emulsionspolymerisation nach diskontinuierlichem oder kontinuierlichem Polymerisationsverfahren hergestellt werden können.

Derartige Butadien-Acrylnitril-Kautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitte werden in der Latexform beispielsweise zur Beschichtung von Trägermaterialien und nach der Koagulation der Verschnittlatices zur Herstellung ozon- und witterungsbeständiger Gummiartikel verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung ozon- und witterungsbeständiger Materialien aus Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitten, in denen die typischen Synthesekautschuk-Eigenschaften mit der hervorragenden Verarbeitbarkeit der Thermoplast-Komponente vereint sind, ist prinzipiell bekannt. [bspw.: M.S. Moulton, Ind. Rubb. World 116, Nr. 3, S. 371 (1947); E. Ja. Devirc, A.S. Novikov, Kauczuk i Rezina, Nr. 5, S. 10 (1968)].

Wegen der guten Verträglichkeit und eines breiten Anwendungsgebietes finden häufig als Synthesekautschuk Butadien-Acrylnitril-Copolymerisate und als Thermoplast-Komponente Polyvinylchlorid Verwendung.

Diese Verschnitte ermöglichen eine Kombination der Lösungsmittelbeständigkeit und der elastischen Eigenschaften des Nitrilkautschuks mit der Chemikalien-, Alterungs-, Öl- und Ozonbeständigkeit sowie der hervorragenden Verarbeitbarkeit des Polyvinylchlorids [W. L. Semon: in G.S. Whitby "Synthetic Rubber", J.Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, S. 806 ff].

Bisher ist es üblich, in diesen Verschnitten als Synthesekautschuk-Basiskomponente derartige Butadien-Acrylnitril-Kautschuke einzusetzen, die bei Reaktionstemperaturen von 0°C bis 60°C, vorzugsweise 5°C bis 40°C, bis zu Endumsätzen von 60 % bis 80 % unter Verwendung von Natriumdibutyl-naphthalinsulfonat und/oder Alkyl- und/oder Aryl-Alkylsulfonaten und/oder Alkylsulfaten als Emulgatoren polymerisiert werden [W. J. Abrams, Rubber and Plastics Age, 5 (1962), S. 451 bis 456; G. Schäfer u.a., Plaste und Kautschuk, 13 (Nr. 7) (1966), S. 400 ff; S.L. Fischer u.a., Kauczuk i Rezina, 6 (1970), S. 4 bis 6; DDR-Patent Nr. 136 144, 20. 6. 1979].

Die mit diesen Emulgatoren nach den bisherigen Polymerisationsverfahren hergestellten Butadien-Acrylnitril-Copolymerisat-Latices ergeben nach dem Abmischen mit Polyvinylchlorid-Latex Verschnittlatices, die sich nach der Methode der Koagulation im Fällrohr [DRP 761 636] in Kombination mit den Anlagen zur Vorentwässerung und Trocknung, aufarbeiten lassen. Eine multivalente Aufarbeitung derartiger Nitril-

kautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnittlatices ist nach dem gegenwärtigen Stand der Technik nur unter großen technologischen Schwierigkeiten möglich.

Die Herstellung von synthetischen Kautschuklatices durch radikalische Emulsionspolymerisation unter Einsatz von Emulgatoren oder Emulgatorkombination auf Basis von Carbonsäuresalzen ist ebenfalls bekannt [C.W. Carr u.a., Journ. Polym. Sci. 5 (1950), 191 ff; K. Möbius, Gummi, Asbest, Kunststoffe 22 (1969), 7 ff], eine Verwendung derartiger Kautschuklatices zum Verschneiden mit Polyvinylchloridlatices zur gezielten Beeinflussung der Aufarbeitbarkeit der Verschnittlatices und der Verschnitt-Eigenschaften jedoch nicht.

Bei den bisher bekannten Verfahren treten auf Grund erheblicher Instabilitäten der Verschnittlatices bei der Lagerung eine Reihe von Problemen auf.

In den Mischungs- bzw. Lagertanks kommt es zur Bildung von Ausscheidungen. Diese festen Niederschläge müssen in gewissen Zeitabständen manuell entfernt werden, gelangen zum Teil aber auch in den Aufarbeitungsprozeß und führen dort zu erheblichen Störungen der Technologie (Verstopfen von Rohrleitungen, Ausfälle von Pumpen, häufiges Zusetzen der Filter).

Im festen Endprodukt kommt es durch mitgetragene Ausscheidungsteilchen zur sogenannten "Stippen"-Bildung, die eine Verminderung der Produkt-Qualität hervorruft und zu Schwierigkeiten bei der Verschnitt-Weiterverarbeitung führt. Die Zusammensetzung der Kautschuk-Thermoplast-Verschnitte wird durch die Entstehung fester Abscheidungen im Latex-Stadium ebenfalls beträchtlichen Schwankungen unterworfen, so daß es unter Umständen schwerfällt, ein homogenes Produkt herzustellen und die geforderten Qualitätsparameter einzuhalten.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren zur Herstellung von Nitrilkautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitten sind die häufig bei der Verpressung der Compound-Krümel zu Ballen auftretenden Schwierigkeiten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Copolymerisate aus Butadien und Acrylnitril nach radikalischem Mechanismus unter Verwendung von Carbonsäuresalz-Emulgatoren, wie beispielsweise Harz- und/oder Fettsäureseifen, als Synthesekautschuk-Basiskomponente für Verschnitte mit Polyvinylchlorid nach einem Verfahren herzustellen, welches die Beeinflussung der Verschnitt-Eigenschaften und eine wahlweise Aufarbeitung der Verschnittlatices sowohl in Rührbehälterkaskaden oder im Fällrohr oder in Schneckenmaschinen in Kombination mit den bekannten Anlagen zur Vorentwässerung und Trocknung ermöglicht. Dabei sollen die Mängel der bekannten Verfahren zur Verschnittherstellung beseitigt, die Produktionskapazitäten bestehender Technologien erhöht und gute anwendungstechnische Parameter der aus den Verschnitten hergestellten Artikel gewährleistet werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Butadien-Acrylnitril-Kautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitten durch geeignete Polymerisation der benötigten Nitrilkautschuk-Basiskomponente zu entwickeln, wobei die angeführten Nachteile bisheriger Verfahren und Technologien beseitigt und die obigen Anforderungen erfüllt werden sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Emulgatoren für die Polymerisation der Butadien-Acrylnitril-Kautschuk-Basis-Komponente natürliche oder synthetische Carbonsäuresalze, wie beispielsweise Harz- und Fettsäureseifen allein oder miteinander in beliebigen Mengenverhältnissen kombiniert, mit oder ohne Zusatz anderer üblicher Emulgatoren, beispielsweise Alkalisalzen von Sulfonsäuren, mit oder ohne Dispergatoren verwendet werden.

Die Copolymerisation von Butadien und Acrylnitril wird in an sich bekannter Weise bei Anwesenheit radikalischer oder Redox-Initiatoren bei Temperaturen von 0°C bis 60°C, vor-

zugsweise 5°C bis 40°C, bis zu Reaktionsumsätzen von 40 % bis nahe 100 %, vorzugsweise 60 % bis 95 %, durchgeführt.

Ein weiteres wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt die ein- oder mehrfache Dosierung der Molekulargewichts-Reglersubstanz, beispielsweise tertiär-Dodecylmercaptan, mit oder ohne Zusatz von Emulgatoren mit oder ohne Dispergatoren mit oder ohne Monomer-Zugabe bei der Butadien-Acrylnitril-Copolymerisation in der Weise dar, daß Mooney-Viskositätseinstellungen von ML_{1+4} von 10 bis 70, vorzugsweise 10 bis 30, erzielt werden, beispielsweise bei einer Mooney-Viskositätseinstellung von $ML_{1+4} = 25$ bis 30

0,45 % tertiär-Dodecylmercaptan (bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe) zu Beginn der Copolymerisation vorgelegt, 0,20 % tertiär-Dodecylmercaptan bei 20 % bis 25 % Umsatz und 0,10 % bis 0,15 % tertiär-Dodecylmercaptan bei 40 % bis 45 % Umsatz zudosiert werden.

Unter Berücksichtigung der für das verwendete System Ausgangsmonomere-Molekulargewichtsreglersubstanz gültigen Übertragungskonstanten und deren Abhängigkeit von der Temperatur sind für das erfindungsgemäße Verfahren auch andere gebräuchliche Reglersubstanzen, wie beispielsweise Dialkylxanthogendisulfide, verzweigte oder unverzweigte aliphatische Mercaptane, aromatische Mercaptane oder ungesättigte Thioäther, verwendbar.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die durch Vermischen der Butadien-Acrylnitril-Copolymer- und Polyvinylchlorid-Latices in den Feststoffverhältnissen Butadien-Acrylnitril-Kautschuk/Polyvinylchlorid = 20 Gew.-Teile/80 Gew.-Teile bis 80 Gew.-Teile/20 Gew.-Teile hergestellten Verschnittlatices im sauren Medium mit oder ohne Elektrolytlösungen mit oder ohne anderen Koagulationshilfsstoffen multivalent sowohl in Rührbehälterkaskaden oder im Fällrohr oder in Schneckenmaschinen in Kombination mit den Anlagen zur Vorentwässerung und Trocknung koaguliert und aufgearbeitet werden können.

Die bei der Polymerisation der Synthesekautschuk-Basis-komponente als Emulgatoren verwendeten natürlichen und/oder synthetischen Carbonsäuresalze, wie beispielsweise Harz- und/oder Fettsäureseifen, werden bei der Koagulation im sauren Medium in die Säuren überführt und verbleiben deshalb im Polymerisat.

Es ist für den Fachmann überraschend, daß die Anwesenheit dieser Carbonsäuren, beispielsweise Harz- und/oder Fettsäuren, im Kautschuk nicht zur Verschlechterung der Quellungs- und dielektrischen Eigenschaften der Nitrilkautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitte führt, sondern daß im Gegenteil die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verschnitte verbesserte Quellungseigenschaften und ein deutlich günstigeres dielektrisches Verhalten im Vergleich zu nach bisherigen Verfahren erzeugten Produkten gleicher Zusammensetzung besitzen.

Weitere für den Fachmann überraschende Effekte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in der verwendeten Emulgatorbasis, dem Polymerisationsverfahren der Synthesekautschuk-Basiskomponente und der Aufarbeitung der Verschnitt-Latices im sauren Medium begründete Erhöhung der Verträglichkeit des Nitrilkautschuks mit dem Polyvinylchlorid, eine verbesserte Verarbeitbarkeit des Verschnittes und eine deutliche Verbesserung der Verpreßbarkeit der Verschnitte bei der Herstellung von Ballen.

Weitere typische Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Möglichkeit, die Copolymerisation der Butadien-Acrylnitril-Kautschuk-Komponente bei beschleunigter Reaktionsgeschwindigkeit bis zu Umsätzen von 40 % bis nahe 100 %, vorzugsweise 60 % bis 95 %, durchzuführen, und das verbesserte Trocknungsverhalten der Verschnitte bei der großtechnischen Aufarbeitung.

Diese beiden Effekte des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Möglichkeit einer multivalenten Aufarbeitung

der Verschnitt-Latices sowohl in Rührbehälterkaskaden oder im Strömungsrohr oder auch in Schneckenmaschinen in Kombination mit den bekannten Anlagen zur Vorentwässerung und Trocknung tragen durch die Erhöhung der Produktionskapazitäten bestehender Anlagen wesentlich zur Verbesserung der Ökonomie des erfindungsgemäßen Verfahrens bei.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die mechanische Stabilität der Verschnitt-Latices gegenüber Abscheidungsbildung erhöht, was für den Fachmann ebenfalls überraschend ist. Dadurch werden technologische Störungen und Qualitätsminderungen im Endprodukt eingeschränkt, eine homogene Verteilung der Komponenten im Verschnitt und eine ökonomische Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Lager-raumes erreicht und bessere anwendungstechnische Eigenschaften der aus den Verschnitt-Latices hergestellten Artikel erzielt.

Weiterhin zeigen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verschnitte ein für die gummiverarbeitende Industrie günstigeres Vulkanisationsverhalten.

Im Vergleich mit nach dem Stand der Technik erzeugten Produkten werden längere Anvulkanisationszeiten (um ca. 1 min.) (besseres Fließen der Mischung) bei gleichen Ausvulkanisationsgeschwindigkeiten durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden.

Ausführungsbeispiel:

Unter kontinuierlichen Polymerisationsbedingungen werden 60 Gew.-Teile Butadien und 40 Gew.-Teile Acrylnitril unter Verwendung von 4,0 Gew.-Teilen eines Emulgatorgemisches aus disproportionierter Abietinsäure und einer natürlichen Carbonsäure der durchschnittlichen Kettenlänge von C_{12} bis C_{18} in Form der Kaliumsalze im Gewichtsverhältnis 1:1 bei pH-Wert = 10,5 und unter Zusatz eines radikalliefernden Initiators, z.B.:

0,20 Gew.-Teile Kaliumperoxidisulfat, eines kettenübertragend wirkenden Molekulargewichtsreglers, z.B.: tertiär-Dodecylmercaptan, von dessen Einsatzmenge 0,45 Gew.-Teile zu Beginn der Reaktion vorgelegt, 0,20 Gew.-Teile bei 20 % bis 25 % Umsatz und 0,10 Gew.-Teile bis 0,15 Gew.-Teile bei 40 % bis 45 % Umsatz zudosiert werden können, bei 35°C bis zu einem Umsatz von 80 % der Copolymerisation unterworfen. Dabei wird ein ausscheidungsfreier Latex erhalten, die Mooney-Viskositätseinstellung des Butadien-Acrylnitril-Kautschuks beträgt $ML_{1+4} = 25$.

Der auf diese Weise hergestellte abgestoppte und stabilisierte Synthesekautschuk-Latex wird anschließend direkt mit einem durch Emulsionspolymerisation erzeugten Polyvinylchlorid-Latex des Feststoffgehaltes 50,2 Gew.-% und eines K-Wertes von 68 im Gew.-Verhältnis Butadien-Acrylnitril-Copolymerisat/Polyvinylchlorid = 60/40 verschnitten, und unter Zusatz von Natriumchloridsole und Essigsäure auf einer Fällrohr-Siebbandmaschine-Stabbandtrockner-Anlage koaguliert und zum trockenen Verschnitt aufgearbeitet.

Der nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Verschnitt (Probe A) wird in folgenden wichtigen anwendungstechnischen Eigenschaften einem nach dem Stand der Technik erzeugten Produkt (Probe B) in folgender Tabelle gegenübergestellt: (Siehe Anlage 1)

Aus dieser Gegenüberstellung wird deutlich, daß bei etwa gleicher Mooney-Viskosität der Verschnitt-Proben A und B und trotz eines gewissen Restemulgatorgehaltes der Probe A die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Probe A eine verbesserte Verarbeitbarkeit, ein günstigeres Vulkanisationsverhalten und bessere dielektrische und Quellungs-Eigenschaften besitzt.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung und Koagulation von Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitten durch Vermischen von Butadien-Acrylnitril-Kautschuk-Latices und Polyvinylchlorid-Latices, die in Latexform oder nach der Koagulation im sauren Medium mit oder ohne Elektrolytlösungen mit oder ohne anderen Koagulationshilfsstoffen wahlweise sowohl in Rührbehälterkaskaden oder im Fällrohr oder in Schneckenmaschinen in Kombination mit den bekannten Anlagen zur Vorentwässerung und Trocknung in fester Form weiterverarbeitet werden, wobei die Butadien-Acrylnitril-Kautschuk-Basis-Komponente 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%, einpolymerisiertes Acrylnitril enthält, die Butadien-Acrylnitril-Latices durch radikalische Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Emulgatoren, mit oder ohne Dispergatoren, üblichen Initiatoren und Molekulargewichtsreglern bei Temperaturen von 0°C bis 60°C, vorzugsweise 5°C bis 40°C, hergestellt werden, gekennzeichnet dadurch, daß als Emulgatoren für die Polymerisation der Butadien-Acrylnitril-Kautschuk-Basis-Komponente natürliche und/oder synthetische Carbonsäuresalze, wie beispielsweise Harz- und Fettsäureseifen allein oder miteinander in beliebigen Mengenverhältnissen kombiniert, mit oder ohne Zusatz anderer üblicher Emulgatoren, beispielsweise Alkalisalzen von Sulfonsäuren, mit oder ohne Dispergatoren verwendet werden und die Butadien-Acrylnitril-Copolymerisation bei ein- oder mehrfacher Dosierung der Molekulargewichtsregler-Substanz, beispielsweise tertiär-Dodecylmercaptan, mit oder ohne Zusatz von Emulgatoren mit oder ohne Dispergatoren mit oder ohne Monomer-Zusatz derart durchgeführt wird, daß Mooney-Viskositätseinstellungen von ML_{1+4} von 10 bis 70, vorzugsweise 10 bis 30, erzielt werden, beispielsweise bei einer Ziel-Mooney-Viskositätseinstellung von $ML_{1+4} = 25$ bis 30 0,45 % tertiär-Dodecylmercaptan (bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe) zu Beginn der Copolymerisation vorgelegt, 0,20 % tertiär-Dodecylmercaptan bei 20 % bis 25 % Umsatz und 0,10 % bis 0,15 % tertiär-Dodecylmercaptan bei 40 % bis 45 % Umsatz zudosiert werden.

Tabelle 1

	Verschnitt-Probe A (Versuchsprodukt- entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren)	Verschnitt-Probe B (Vergleichsprodukt- Stand der Technik)
Mooney-Viskosität		
ML ₁₊₄ (Butadien-Acrylnitril- Basis-Kautschuk)	25	25
Mooney-Viskosität		
ML ₃₊₄ (NBR/PVC = 60/40- Verschnitt)	51	50
Emulgator-Gehalt (%)		
freie Säure	1,31	0
gebundene Säure	0,60	0
Verarbeitbarkeit		
Spritzbarkeit K/F ⁽¹⁾	1/1	1-2/1-2
Spritzquellung (%)	18	25
Vulkan.-Verhalten t ₂ (min)	4,3	3,4
dielektrische Eign.	vor H ₂ O- Lagerung	nach H ₂ O- Lagerung
Dielektrizitätskonst. ϵ	6,4	7,5
spez. Durchgangs- widerstand (Ω .cm)	3,0.10 ¹²	8,9.10 ¹¹
dielektr. Verlust- faktor tan δ	5,5.10 ⁻²	10,1.10 ⁻²
Quellung nach 72 h in Lsgm.-Gemisch		
Isooctan/Toluol = 7/3 (%)	8,2	10,6
Temperatur: 22°C		

(1) Visuelle Einschätzung der Kanten (K) und Flächenausbildung (F) (Note 1 entspricht bester Kanten- und Oberflächengüte)