



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 908 A1

4(51) C 08 F 279/02
C 08 F 257/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 253 483 3	(22)	28.07.83	(44)	22.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

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

(54) Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren mit niedrigem Härtegrad. Es wurde gefunden, daß Härten zwischen 60 und 70 bei Styrengehalten zwischen 50 und 60 % erreichbar sind, wenn erfindungsgemäß auf ein Styren-Butadien-Copolymeres mit einem Styrengehalt zwischen 18 und 24 % und einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 000 und 1 000 000 bei einer Uneinheitlichkeit zwischen 5 und 10 die entsprechende Menge Styren bei 80 bis 120 °C unter Verwendung von Dialkylperoxiden, Diacylperoxiden und/oder Perestern als Initiatoren gepropft wird.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren auf Basis Butadien-Styren mit Härten zwischen 60 und 70, gemessen nach Shore A, bei Zugfestigkeiten zwischen 5 und 22 MPa durch radikalische Pfcopolymerisation in Emulsion in Gegenwart von Initiatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf ein Copolymeres aus Butadien und Styren mit einem Styrengehalt zwischen 18 und 24% und einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 000 und 1 000 000 bei einer Uneinheitlichkeit zwischen 5 und 10,25 bis 125% Styren, bezogen auf Copolymeres, gepfropft werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thermoelastischer Polymerer auf Basis Butadien-Styren durch radikalische Pfcopolymerisation in Emulsion, die sich als Spritzgußmassen verarbeiten lassen. Solche Polymere werden beispielsweise in der Schuhindustrie als Hauptkomponente von spritzgußfähigen Sohlencompounds eingesetzt. Sie zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit bei gutem Dehnungsniveau im unvulkanisierten Zustand aus.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung thermoelastischer Polymerer ist bekannt. Sie werden üblicherweise durch anionische Lösungspolymerisation hergestellt und bestehen, wie z.B. im US-PS 3 265 765 beschrieben, aus Styren-Butadien-Dreiblockcopolymeren des Aufbaus Styren-Butadien-Styren.

Diese Struktur wird erhalten, indem man entweder bifunktionelle Lithiuminitiatoren zuerst mit Butadien und dann mit Styren umsetzt, Polystyren-Polybutadienyl-Lithium-Einheiten mit bifunktionellen Substanzen koppelt oder das Polymere, ausgehend von einem monofunktionellen Initiator, in drei Schritten aufbaut.

Alle Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß Polymere mit einer sehr engen Molmassenverteilung der Blöcke erhalten werden.

Die bei solchen Polymeren erreichbaren Zugfestigkeiten hängen u. a. stark davon ab, inwieweit es gelingt, einen hohen Anteil an Dreiblockpolymeren zu erhalten. Diese so hergestellten Polymeren zeigen unterhalb des oberen Glasübergangsbereiches technologische Eigenschaften, die sich durch ein hohes Elastizitätsniveau bei einer hohen Zugfestigkeit auszeichnen. Sie verhalten sich wie ein vulkanisierter Elast. Oberhalb dieses Temperaturbereiches zeigen sie thermoplastisches Verhalten. Die Eigenschaften der Dreiblockcopolymeren mit einem Styren-Butadien-Styren-Aufbau lassen sich dadurch erklären, daß unterhalb der Glas temperatur der Polystyrenblöcke diese zu Polystyrendomänen zusammentreten. Diese Bereiche sind über die Butadiensegmente der Moleküle untereinander verbunden. Es handelt sich also um eine Kautschukmatrix, in die Polystyrenbereiche eingelagert sind.

Oberhalb der Glas temperatur löst sich die Struktur jedoch auf. Bereits ab 60°C beginnen die Polystyrenblöcke, die mit den Butadienblöcken teilweise verträglich sind, zu erweichen. Es zeigt sich also eine Erniedrigung des Erweichungsbereiches des Polystyrens durch das Polybutadien. Hierin liegt ein Nachteil solcher Systeme begründet.

Ein entscheidender Nachteil der bekannten Verfahren ist der hohe technologische Aufwand zur Herstellung dieser Polymerer, da das anionische Lösungspolymerisationsverfahren außerordentlich empfindlich gegen Verunreinigungen aller Art ist.

Bekannt ist weiterhin die Herstellung thermoelastischer Polymerer durch Pfcopolymerisation von Monomeren auf vorgebildete Elastomere in wäßriger Emulsion auf radikalischem Wege. So werden beispielsweise in der DE-OS 2 853 572 thermoelastische Pfcopolymere beschrieben, die durch Pfropfung von Vinylaromaten auf hochvernetzte Kautschuke erhalten werden. Als Pfropfgrundlage werden Latices auf Basis Polybutadien, Butadien-Styren-Copolymere und Butadien-Acrylnitril-Copolymere verwendet mit Gelehalt zwischen 80 und 100%. Die entsprechenden Pfropfmonomeren sind Styren, Alkylderivate des Styrens und Acrylate, die bei einer Reaktionstemperatur von 63°C bis 65°C mittels 1 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf Pfropfmonomeres, Kaliumpersulfat umgesetzt werden. Auf diese Weise erhält man z.B. Pfcopolymerisate mit einem Gesamtstyrengehalt von 50 Gew.-% mit einer Zugfestigkeit von 17,5 MPa und einer Dehnung von 415%. In der DE-OS 2 853 570 dagegen wird das Gel während der Pfropfung erzeugt. Man erreicht eine Zugfestigkeit von 12,5 MPa bei einer Dehnung von 415% und einer Härte (Shore A, 23°C) von 70 für ein Pfcopolymeres derselben Zusammensetzung. Diese Polymerisate besitzen eine um ca. 15°C höhere Wärmestandfestigkeit als ein in der Zusammensetzung vergleichbares Styren-Butadien-Styren-Dreiblockcopolymerisat, wie es auf anionischem Weg erhalten wird.

Als Nachteil der entstehenden Polymergemische ist jedoch ihre hohe Härte zu nennen.

Um eine hohe Zugfestigkeit des Polymeren zu gewährleisten, ist es notwendig, hohe Pfropfgrade zu realisieren. Dies ist beispielsweise durch Erhöhung des Styrenanteils möglich. Da sich aber stets in einer Konkurrenzreaktion Homopolystyren bildet, erhöht sich dieser Anteil ebenfalls. Der Polystyrenanteil, aber auch der Anteil an gepfropften Polystyrenketten, ist die Ursache der sich einstellenden Härte des Gesamtgemisches. Für Einsatzgebiete, bei denen es auf eine hohe Flexibilität des Polymeren und eine dementsprechend niedrige Härte ankommt, muß deshalb immer ein Kompromiß zwischen Zugfestigkeit und Härte gefunden werden. Dieses Verhältnis ist durch die Wahl der Versuchsbedingungen einstellbar. Auf jeden Fall führt die Herstellung von weichen Produkten mittels einer radikalischen Pfcopolymerisation zu niedrigen Festigkeitsniveaus.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf radikalischem Weg durch Pfropfcopolymerisation in Emulsion ein thermoelastisches Polymeres herzustellen, das bei einem Zugfestigkeitsniveau von 8 bis 22 MPa eine Härte zwischen 60 und 70, gemessen nach Shore A, aufweist.

Die Erfindung soll die Vorteile der anionisch hergestellten Produkte mit denen der radikalisch hergestellten verbinden, die bekannten Nachteile jedoch vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung thermoelastischer Polymerer auf radikalischem Weg zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf ein Copolymeres auf Butadien und Styren mit einem Styrengehalt zwischen 18 und 24%, einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 000 und 1 000 000 bei einer Uneinheitlichkeit zwischen 5 und 10, 25 bis 125% Styren, bezogen auf Copolymeres, bei Temperaturen zwischen 70°C und 110°C gepfropft werden.

Als Initiatoren werden Dialkylperoxide, Diacylperoxide und/oder Perester wie Di-tertiär-butyl-peroxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid und Ethylperhexanoat allein oder als Gemische eingesetzt. Der Polymerisationsumsatz der Pfropfreaktion muß größer als 95% sein. Auf diese Art und Weise lassen sich Pfropfcopolymerisatgemische herstellen, deren Härten, gemessen nach Shore A, Werte zwischen 50 und 68 bei einem Gesamtstyrengehalt zwischen 50 und 65% aufweisen. Üblicherweise liegen die Härten solcher Polymergemische zwischen 65 und 85.

Diese Erniedrigung der Härte war nicht zu erwarten, da normalerweise Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit keinen Einfluß auf die Härte haben. Überraschenderweise ist dies jedoch beim Einsatz des obigen Butadien-Styren-Copolymeren als Pfropfbasis unter den genannten Bedingungen der Fall.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden, aus denen die erfindungsgemäßen Vorteile ersichtlich sind.

Die Beispiele 1 bis 4 dienen der Dokumentation des Standes der Technik. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Alle Teile sind Gewichtsteile.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 3-l-Kolben werden 2000 Teile eines Styren-Butadien-Latex der Kenngrößen

- Kautschukgehalt 30%
- Styrengehalt 27%
- mittleres Molekulargewicht 600 000
- Uneinheitlichkeit 6,5

vorgelegt und mit 288 Teilen Styren, 30 Teilen disproportionierter Abietinsäure (Natriumsalz 70%ig) sowie 22 Teilen Dibenzoylperoxid versetzt. Diese Mischung läßt man eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und heizt dann auf 85°C auf. Die Reaktionszeit beträgt 5 Stunden.

Danach wird der Latex mit 1%, bezogen auf Kautschukgehalt, 2,6-Di-tertiär-butyl-p-kresol stabilisiert und anschließend bei 60° mit Natriumchlorid und Schwefelsäure koagulierte.

Die Trocknung erfolgt bei 50°C. Die Bestimmung der Shore A-Härte erfolgt an Prüfkörpern nach 10minütigem Verwalzen bei 120°C.

Beispiel 2 bis 9

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß als Pfropfbasis das in Tabelle 1 beschriebene Polymere eingesetzt wird.

Tabelle 1

Beispiel	Pfropfbasis				Propfprodukt		
	Styren- gehalt (%)	mittl. Mol- gewicht	Uneinheit- lichkeit	Festig- keit (MPa)	Dehnung (%)	bl. Deh- nung (%)	Härte Shore A
1	27	600 000	6,5	15	400	50	80
2	20	700 000	3,1	16	450	65	79
3	20	350 000	6,2	14,5	380	45	78
4	21	200 000	7,2	16,3	420	48	81
5	21	600 000	8,1	16,8	500	42	65
6	21,5	680 000	8,4	16,2	510	61	62
7	21,5	710 000	8,0	15,4	490	55	63
8	22	800 000	9,0	18,1	530	52	68
9	24	820 000	8,1	18,5	400	63	61