



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **213 930**

Int.Cl.³ 3(51) C 08 F 2/24
C 08 F 12/08
C 08 F 36/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2482 966

(22) 28.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU, DD

(72) STEFFERS, FRANS, DIPL.-CHEM.; HERCHET, SYBILLE; NIKLAS, NORBERT, DIPL.-CHEM., DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ELASTPOLYMERISATEN MIT SCHALENSTRUKTUR

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Emulsionsschalenpolymerisaten. Diese neuartigen Elastpolymerisate bestehen aus einem Kern und mindestens einer Schale, die sich in ihrem chemischen Aufbau voneinander unterscheiden. Hierbei hat die Schale eine Glastemperatur unter 0°C, der Kern über 0°C. Trotz gleicher Polymerisationsrohstoffe wie bei bekannten Elastlatices weisen die erfindungsgemäßen Latices, hinsichtlich Reaktionszeit, Restmonomergehalt und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften bedeutende wirtschaftliche Verbesserungen auf. Sie können nicht nur als Bindemittel in Beschichtungsmassen eingesetzt werden, sondern auch zu Kautschuk aufgearbeitet werden. Durch eine erhöhte Bruchdehnung und einen verbesserten Spannungswert der aus den Latices erhaltenen Filme wird ein breites Anwendungsgebiet erschlossen.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Elastpolymerisaten mit
Schalenstruktur

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen Elastpolymerisaten mit Schalenstruktur in wäßriger Emulsion, die nicht nur als Bindemittel in Beschichtungsmassen eingesetzt, sondern auch zu Kautschuk, wie aus bekannten Kautschuklatices, aufgearbeitet werden können.

Da erfindungsgemäß Polymerisate unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden können, wird für sie ein breites Anwendungsgebiet erschlossen. Filme aus den erhaltenen Latices zeichnen sich insbesondere durch eine erhöhte Bruchdehnung und einen verbesserten Spannungswert aus.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren zur Herstellung von Latices auf der Basis von Butadien und Acrylnitril als auch von Styrol und Butadien bekannt, bei denen ein Teil der Monomeren vorgelegt wird (DD-PS 114 456, DD-PS 134 231, DE-OS 1 595 308). Der Monomeranteil der Vorlage wird anpolymerisiert oder bis zum 100%igen Umsatz geführt, danach wird in einer bestimmten Zeit die Restmonomerenmenge zugegeben. Polymerisiert wird bis zu einem Umsatz von 98 bis 100 % der Monomeren.

Auch ist der Einsatz von Kautschukkomponenten für die Herstellung von Thermoplasten bekannt. Gemäß "Hochpolymere und ihre Herstellung" von Rätzsch/Arnold, VEB Fachbuchverlag Leipzig, Seite 164/165 wird neben dem mechanischen Vermischen insbesondere die Pfropfpolymerisation des Styrols auf die Kautschukkomponente durchgeführt. In der Praxis wird meist so verfahren, daß man die Kautschukkomponente im monomeren Styrol löst und dieses anschließend thermisch bzw. unter Zusatz radikalbildender Initiatoren polymerisiert, wobei ein Gemisch von Polystyrol und Pfropfpolymerisat entsteht.

Durch Aufpfropfung von unterschiedlichen Monomeren auf den Latex eines konjugierten Dienkautschuks, z. B. eines Butadien-Polymerisates oder eines Butadien-Styrol-Mischpolymerisates kann man hervorragende thermoplastische Kunststoffe herstellen. Bekannt sind u. a. Pfropfmischpolymerisate von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS). Auch ist es bekannt, Acrylatkautschuk als Saatlatex einzusetzen, wobei die sogenannten ASA-Polymeren entstehen.

Wie in vielen Patentschriften beschrieben, z. B. in den JA-PS 3112/1967, 22541/1967 und 3015/1968, werden solche Pfropfpolymerisate auch zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Vinylchloridpolymerisaten, Styrol-Methylmethacrylat-Mischpolymerisaten und Styrol-Acrylnitril-Mischpolymerisaten eingesetzt.

Bisher wurde die Herstellung von Elasten nach den obigen Verfahren nicht beschrieben. Im Prinzip kann man jedoch bei verschiedenen bekannten Verfahren, bei denen nicht alle Monomeren zu Beginn der Polymerisation vorgelegt werden, auch annehmen, daß es sich hierbei wenigstens teilweise um Pfropfpolymerisationen handelt, obgleich eine gezielte Herstellung solcher Polymerisate noch nicht bekannt ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neuartige Elastpolymerisate in wäßriger Emulsion herzustellen, deren Teilchen aus einem Kern und mindestens einer Schale mit unterschiedlichem chemischen Aufbau besteht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit soll erhöht, der Restmonomerengehalt gesenkt werden.

Filme aus diesen Elastlatices sollen eine erhöhte Bruchdehnung und einen verbesserten Spannungswert aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Elastpolymerisaten mit Schalenstruktur in wäßriger Emulsion zu entwickeln, wobei mit bekannten Rohstoffen und in bekannten Apparaturen, wie sie nach bekanntem Stand der Technik zur Latexherstellung verwendet werden bzw. wurden, gearbeitet wird.

Im übrigen sollen die Latexeigenschaften den obigen Anfor-

derungen genügen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Monomere, die zu weichen Polymerisaten führen, mit zu harten Polymerisaten führenden Monomeren, in an sich bekannter Weise nacheinander in wäßriger Emulsion derart polymerisiert werden, daß der Kern der Polymerteilchen eine Glastemperatur über 0°C , die Schalen dagegen eine Glastemperatur unter 0°C aufweisen.

Die Polymerisation wird bevorzugt so durchgeführt, daß eine Monomermischung, aus mindestens einem zu weichen Polymeren führenden Monomer und einem zu harten Polymeren führenden Monomer in zwei Teilen vorbereitet wird, wobei im ersten Teil das oder die zu weichen Teilchen führenden Monomeren überwiegen, und im anderen Teil die zu harten oder das zu harten Teilchen führende Monomer so überwiegt, daß das theoretische Polymerisationsprodukt eine Glastemperatur von mehr als 0°C besitzt. Selbstverständlich muß bei der Berechnung der Glastemperatur der zweiten Mischung die noch im Reaktionsgefäß vorliegende und nicht umgesetzte Menge an Monomeren berücksichtigt werden, wenn der erste Teil nicht 100%ig umgesetzt wird.

Unter der Voraussetzung, daß die Schale der Polymerteilchen eine Glastemperatur unter 0°C aufweist, kann die Monomermischung in Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung aufgeteilt werden und nacheinander polymerisiert werden. Nach Ausbildung des Kerns wird die zweite Mischung allmählich so zugefahren, wie es bei bekannten diskontinuierlichen Emulsionspolymerisationen geschieht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in einer sogenannten Kesselkaskade durchgeführt werden. Weiter ist es möglich, den

Kern in einer Kesselkaskade zu bilden und die Schale in einer gesonderte Stufe zu polymerisieren. Dieser Verfahrensweise kann jedoch arbeitsaufwendig sein.

Monomere, die erfindungsgemäß zu harten Polymerisaten führen, sind äthylenisch-ungesättigte Monomere, wie carbocyclische aromatische Monovinylidenmonomere, z. B. Styren, α -Methylstyren, ar-Methylstyren, ar-Chlorstyren und andere in Emulsion polymerisierbare Monomere mit nicht mehr als 26 Kohlenstoffatomen; Ester von $\alpha\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Methylmethacrylat, 2-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, und andere derartige Ester, bei denen der Alkylrest 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, und der Säurerest 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthält; $\alpha\beta$ -äthylenisch-ungesättigte Ester nichtpolymerisierbarer Carbonsäuren, z. B. Vinylbenzoat, Vinyltrimethylacetat und andere derartige Monomere, bei denen der ungesättigte Rest 2 bis 14 Kohlenstoffatome enthält und der Säurerest 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthält; $\alpha\beta$ -äthylenisch-ungesättigte Nitrile, z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril und andere derartige Nitrile, die nicht mehr als 12 Kohlenstoffatome enthalten und andere polymerisierbare Vinylmonomere, wie z. B. Vinylchlorid und Vinylbromid.

Beispiele von zu weichen Polymeren führenden Monomeren sind konjugierte aliphatische Diene, wie 1,3-Butadien, Isopren und andere Diene mit nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen; Alkylacrylate, wie Methacrylat, Äthylacrylat, 2-Äthylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat und andere Acrylate mit Alkylresten mit nicht mehr als 18 Kohlenstoffatomen; Ester und Halbester von $\alpha\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Polycarbonsäuren, z. B. Dimethylfumarat, Diäthylmaleat; ungesättigte Ester von gesättigten Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylbutyrat, Alkylacetat und andere Ester mit nicht mehr als 18 Kohlenstoffatomen.

Weitere Monomere, die als Bestandteil der Gesamtmonomermischung eingesetzt werden können, sind -äthylenisch-ungesättigte Carbonsäuren, einschließlich Mono- und Polycarbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Dicarbonsäuren, wie Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und ihr Anhydrid.

Bevorzugte Monomere sind aus wirtschaftlichen Gründen Styren, Butadien mit oder ohne Mono- und Dicarbonsäuren.

Als Polymerisationshilfsstoffe werden bekannte chemische Substanzen, wie freie Radikale bildende Katalysatoren, als Emulgatoren alle z. Z. bekannten anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Mittel eingesetzt, wie sie z. B. in Becher, Emulsions-Theory and Practice, zweite Ausgabe, Reinhold Publishing Corporation, New York, beschrieben sind.

Als weitere bekannte Polymerisationshilfsstoffe sind auch noch Elektrolyte und Komplexbildner zu nennen. Da zur erfindungsgemäßen Herstellung der Elastolates sowohl Rohstoffe und technische Bedingungen im Vergleich zu herkömmlichen Emulsionspolymerisationen gleich sind, sind die auffallenden Verbesserungen hinsichtlich kürzerer Reaktionsdauer bei niedrigerem Restmonomergehalt überraschend. Die Stufe der Entmonomerisierung kann entfallen, wodurch das Verfahren energiefreundlicher wird, da Entmonomerisierungen sehr energieaufwendig sind.

Überraschend ist ferner die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere die auffällige Verbesserung der Bruchdehnung und des Spannungswertes. Dadurch werden neue Anwendungsgebiete für die Latices erschlossen, was wiederum zu weiteren qualitativen Verbesserungen von Konsumgütern führt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, wobei das Beispiel 1 dem Vergleich mit dem Stand der Technik dient.

Ausführungsbeispiel 1

Das Polymerisationsgefäß zur Durchführung der Versuche bestand aus einem ummantelten Behälter aus emailliertem Gußeisen mit einem Volumen von 10 m³, 2 Temperaturmeßstellen, 2 Druckmeßstellen, 1 Sicherheitsventil und einem stufenlos regelbaren Rührer. Der Mantel hatte einen Anschluß für das Kühlwasser- und Niederdruckdampfsystem.

Im Polymerisationsgefäß wurden folgende Substanzen gemischt:

Kondensat	94 Vol.T
Natriumlaurylbenzolsulfonat	1,2 Gew.T
Alkyl-laurylpolyglykoläther	0,7 --
Natriumbicarbonat	0,4 --
Natriumsulfat	0,25 --
Styren	52 --
Butadien	48 --
Kaliumpersulfat	0,55 --

Innerhalb von 120 Minuten wurde die Mischung auf 62 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 8 Stunden gehalten. Danach wurde die Temperatur innerhalb 90 Minuten auf 74 °C gebracht und noch 10,5 Stunden gehalten, wonach die Reaktion beendet war. Die physikalischen Kenndaten des Latex waren folgende:

Gesamtfeststoffgehalt	50,4 %
Restmonomere	1,2 %
Koagulat	0,4 %
Viskosität mPa-s (Höppler)	18,5

Ausführungsbeispiel 2

In dem gleichen Polymerisationsgefäß, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird erfindungsgemäß mit insgesamt den gleichen Rohstoffen in Qualität und Menge ein Latex wie folgt hergestellt:

Im Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Kondensat	94	Vol.T
Natriumlaurylbenzolsulfonate	1,2	Gew.T
Alkyl-laurylpolyglykoläther	0,7	"-
Natriumbicarbonat	0,4	"-
Natriumsulfat	0,25	"-
Styren	52	"-
Butadien	24	"-
Kaliumpersulfat	0,55	"-

Innerhalb von 120 Minuten wurde die Mischung auf 62 °C erwärmt. Nach 6 Stunden war ein Gesamtfeststoffgehalt von 40 % erreicht; das gesamte Butadien war umgesetzt, der Styrolanteil betrug noch 8 %. Jetzt wurden die restlichen 24 Vol.T Butadien zugegeben, und nach 30 Minuten wurde die Temperatur allmählich auf 74 °C erhöht. Nach weiteren 12 Stunden war die Reaktion beendet.

Die Glasstemperatur des zuerst gebildeten Polymerisats, das den Kern des Endpolymers darstellt, war 43 °C. Berechnet auf Basis der Monomeren war die Glasstemperatur des Polymerisats im zweiten Teil der Reaktion - 20°C.

Die physikalischen Kenndaten des Endlatex waren folgende:

Gesamtfeststoffgehalt	52,1	%
Restmonomer	0,05	%
Koagulat	0,08	%
Viskosität mPa-s (Höppler)	11,2	

Einen Vergleich der Anwendungseigenschaften der Latices aus Beispiel 1 und 2 bringt Tabelle 1.

Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften

Vulkanisation bei 100 °C in Heißluft

Vulkanisationspaste:

Kolloidschwefel:	3	Gew.T
Zinkoxid:	5	"-
Zinkdiäthylthiocarbamat	0,8	"-
Methylen- bis-naphthalinsulfosaures Natrium		
5 % Lösung in Wasser	16,2	"-
	auf 100 T Latex	
	(100 %ig)	

Bruchdehnung (%)

Zeit	Beispiel 1	Beispiel 2
5 Min.	495	710
10 "-	550	690
20 "-	525	665
25 "-	500	610
30 "-	450	605
45 "-	440	585
60 "-	425	560

Spannungswert bei 500 % Dehnung (kg/cm²)

Zeit	Beispiel 1	Beispiel 2
5 Min.	5	10
10 "-	15	32
20 "-	14	36
25 "-	18	46
30 "-	20	48
45 "-	32	53
60 "-	32	56

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Elastpolymerisaten mit Schalenstruktur in wäßriger Emulsion aus Monomeren, die zu weichen Polymerisaten, und Monomeren, die zu harten Polymerisaten führen, in zwei oder mehr Stufen, wobei Kern und Schale der Polymerteilchen chemisch unterschiedlich aufgebaut sind, gekennzeichnet dadurch, daß in der ersten Stufe die Monomeren zu Kernen mit einer Glastemperatur über 0 °C und in der zweiten oder einer weiteren Stufe zu Schalen mit einer Glastemperatur unter 0 °C polymerisiert werden.