



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 32 018 T2** 2005.03.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 780 409 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 32 018.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 119 525.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **05.12.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.06.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.03.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 265/00**
C08L 27/06

(30) Unionspriorität:

573983 18.12.1995 US

(73) Patentinhaber:

Eliokem SAS, Courtaboeuf, FR

(74) Vertreter:

Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, SE

(72) Erfinder:

Ngoc, Hung Dang, 94450 Limeil Brevannes, FR;
Salazar, Mariano, 91401 Orsay, FR

(54) Bezeichnung: **Kautschukartiges Polymer mit niedrigem 'Fogging'**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Dies ist eine "Continuation-in-part"-Anmeldung der Anmeldung mit der Serial-Nr. 08/440,032, eingereicht am 12. Mai 1995, welche gegenwärtig noch anhängig ist, welche eine Teilanmeldung ("Divisional") der Anmeldung mit der Serial-Nr. 08/306,291 war, eingereicht am 15. September 1994, welche jetzt als das U.S.-Patent 5,415,940 erteilt worden ist, welche eine Teilanmeldung ("Divisional") der Anmeldung mit der Serial-Nr. 08/043,076, eingereicht am 05. April 1993, war, welche jetzt als das U.S.-Patent 5,380,785 erteilt worden ist.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Instrumententafeln und Türblenden von Kraftfahrzeugen sind typischerweise Verbundmaterialien, die aus einem steifen Träger oder einer steifen Unterlagsschicht, welche(r) als Träger für einen halbsteifen Urethan-Schaum dient, wobei der halbsteife Urethan-Schaum mit einer Außenschicht- oder Außenhautmischung bedeckt ist, hergestellt sind. Solche Außenschicht- oder Außenhautmischungen sind typischerweise Mischungen ("Blends") von Polyvinylchlorid (PVC) mit einem Nitrilkautschuk (NBR). Der Nitrilkautschuk wird in solche Mischungen als ein permanentes Modifizierungsmittel für das PVC, welches diesem einen höheren Flexibilitätsgrad verleiht, aufgenommen.

[0003] Die Kraftfahrzeugindustrie bewegt sich gegenwärtig in Richtung von aerodynamischeren Karosseriegestaltungen, welche typischerweise größere Glasflächen umfassen. Solche Gestaltungsveränderungen haben die Anforderungen an die Innenausstattung von Kraftfahrzeugen bezüglich Wärme- und UV-Licht-Alterung signifikant erhöht. Dies hat wiederum die Anforderungen, die an die Polymere, die als Außenschichten oder Außenhaut in Innenraumtafeln oder -blenden von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, gestellt werden, signifikant erhöht.

[0004] Es können Wärme- und Lichtstabilisatoren eingesetzt werden, um die Wärme- und UV-Licht-Alterungseigenschaften von herkömmlichen PVC/NBR-Mischungen, die als Außenschichten oder Außenhaut für Innenraumtafeln oder -blenden von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, zu verbessern. Das Ausmaß, bis zu welchem die Alterungseigenschaften von solchen Mischungen durch die Zugabe von Additiven oder Zusatzstoffen verbessert werden können, ist jedoch begrenzt. Tatsächlich gibt es einen Bedarf für Leistungseigenschaften bei solchen Anwendungen, die bislang durch den Einsatz von Wärme- und Lichtstabilisatoren noch nicht erreicht worden sind. Es wäre beispielsweise hochgradig wünschenswert, dass die in Kraftfahrzeugtafeln, -brettern oder -blenden eingesetzten Außenschichten einer Verfärbung und einem Reißen unter Bedingungen von starker Hitze und intensivem UV-Licht während der Lebensdauer des Fahrzeugs widerstehen. Ein verbessertes Beschlagsverhalten ("Fogging"-Verhalten) ist für die Kraftfahrzeugindustrie ebenfalls von großer Bedeutung. Ein Beschlagen ("Fogging") wird durch die Kondensation von flüchtigen Verbindungen, die aus der Innenraumtafel oder -blende verdampfen, auf der Windschutzscheibe oder den seitlichen Fenstern des Fahrzeugs verursacht.

[0005] NBR/PVC-Mischungen bieten ein Spektrum von physikalischen Eigenschaften, die diese als Außenschicht-Zusammensetzung für Tafeln, Bretter oder Blenden von Kraftfahrzeugen nützlich machen. Der NBR wirkt als ein permanentes flexibilisierendes Monomer für das PVC. Er wirkt auch als ein Schrumpfungskontrollmittel und als Prägehilfe und verbessert die Kornerhaltung. Der NBR ermöglicht in solchen Mischungen des weiteren Vakuumformungs-Foliendicken-Kontrolle und weist geringe Beschlags("Fog")-Eigenschaften auf. NBR ist mit PVC hochgradig verträglich und weist das Vermögen auf, wiederverwertet zu werden. Es ist für ein jegliches Polymer, das ersatzweise für NBR verwendet wird, essentiell, diese essentiellen Eigenschaften aufzuweisen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Die Erfindung betrifft ein kautschukartiges Polymer, das mit PVC gemischt werden kann, um lederartige Zusammensetzungen herzustellen. Diese Zusammensetzungen sind besonders nützlich bei der Herstellung von Außenschichten oder der Außenhaut für Innenraumtafeln- oder -blenden von Kraftfahrzeugen. Außenschicht- oder Außenhautzusammensetzungen, die unter Verwendung dieses kautschukartigen Polymers hergestellt werden, bieten ein höheres Widerstandsfähigkeitsniveau gegen Wärme und UV-Licht als jene, die unter Verwendung von herkömmlichen NBR/PVC-Mischungen hergestellt werden. Die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung bieten auch geringe Beschlageigenschaften, geringen Geruch, Schrumpfungskontrolle und Kornerhaltung. Sie wirken auch als Prägehilfe und als ein permanentes flexibilisierendes Modifizierungsmittel. Die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung haben auch Eigenschaften, die sie in Baudich-

tungs-Anwendungen nützlich machen.

[0007] Diese Erfindung offenbart spezieller ein kautschukartiges Polymer, welches mit Polyvinylchlorid gemischt werden kann, um lederartige Zusammensetzungen mit guter Wärme- und UV-Lichtbeständigkeit herzustellen, wobei das kautschukartige Polymer Grundeinheiten umfasst, welche (a) Butylacrylat oder gegebenenfalls eine Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, (b) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) Styrol, (e) ein grenzflächenaktives Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) ein Vernetzungsmittel umfassen.

[0008] Die Erfindung offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines kautschukartigen Polymers, welches mit Polyvinylchlorid gemischt – werden kann, um lederartige Zusammensetzungen mit guter Wärme- und UV-Lichtbeständigkeit herzustellen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, (1) (a) Butylacrylat, (b) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) ein Vernetzungsmittel und (e) ein grenzflächenaktives Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten und (f) ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, unter Emulsionspolymerisationsbedingungen zu polymerisieren, um ein Latex enthaltendes Keim-Polymer herzustellen; (2) (a) Styrol, (b) zusätzliches Acrylnitril und (c) zusätzliches Vernetzungsmittel zu dem Latex enthaltenden Keim-Polymer unter Emulsionspolymerisationsbedingungen, welche zu der Bildung einer das kautschukartige Polymer enthaltenden Emulsion führen, zuzusetzen, und (3) das kautschukartige Polymer aus der das kautschukartige Polymer enthaltenden Emulsion zurückzugewinnen.

[0009] Die Erfindung offenbart des weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines kautschukartigen Polymers, welches mit Polyvinylchlorid gemischt werden kann, um lederartige Zusammensetzungen mit guter Wärme- und UV-Lichtbeständigkeit herzustellen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, (1) (a) Butylacrylat, (b) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) ein Vernetzungsmittel, (e) ein grenzflächenaktives Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten und (f) ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, unter Emulsionspolymerisationsbedingungen zu polymerisieren, um ein Latex enthaltendes Keim-Polymer herzustellen; (2) (a) Styrol, (b) zusätzliches Acrylnitril und (c) zusätzliches Vernetzungsmittel zu dem Latex enthaltenden Keim-Polymer unter Emulsionspolymerisationsbedingungen, welche zu der Bildung einer das kautschukartige Polymer enthaltenden Emulsion führen, zuzusetzen, (3) einen Aminolalkohol zu der das kautschukartige Polymer enthaltenden Emulsion zuzusetzen, und (4) das kautschukartige Polymer aus der das kautschukartige Polymer enthaltenden Emulsion zurückzugewinnen.

[0010] Die Erfindung offenbart auch eine lederartige Zusammensetzung, die in Anwendungen im Kraftfahrzeugbereich nützlich ist, welche (1) Polyvinylchlorid, (2) einen Weichmacher und (3) ein kautschukartiges Polymer, welches Grundeinheiten umfasst, welche (a) Butylacrylat oder gegebenenfalls eine Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, (b) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) Styrol, (e) ein grenzflächenaktives Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) ein Vernetzungsmittel umfassen, umfasst.

[0011] Die Erfindung offenbart des weiteren eine Tafel oder ein Brett oder eine Blende für Anwendungen in Kraftfahrzeugen, welche einen halbsteifen Urethan-Schaum umfasst, welcher von einem steifen Träger oder einer steifen Unterlagsschicht getragen wird, wobei der halbsteife Urethan-Schaum mit einer lederartigen Außenschicht oder -haut bedeckt ist, welche (1) Polyvinylchlorid, (2) einen Weichmacher und (3) ein kautschukartiges Polymer, welches Grundeinheiten umfasst, welche (a) Butylacrylat oder gegebenenfalls eine Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, (b) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) Styrol, (e) ein grenzflächenaktives Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) ein Vernetzungsmittel umfassen, umfasst.

[0012] Die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung werden unter Einsatz einer radikalischen Emulsionspolymerisationstechnik synthetisiert. Diese kautschukartigen Polymere umfassen Grundeinheiten, welche abgeleitet sind von (a) Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, (b) Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) Styrol, (e) einem grenzflächenaktiven Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) einem Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) einem Vernetzungsmittel. Das Vernetzungsmittel ist typischerweise ein multifunktionales Acrylat, ein multifunktionales Methacrylat oder Divinylbenzol. Einige spezielle Beispiele von Vernetzungsmitteln, die verwendet werden können, umfassen Ethylenglycolmethacrylat, Divinylbenzol und 1,4-Butandioldimethacrylat.

[0013] Technisch gesehen, enthalten die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung Grundeinheiten (Kettenverknüpfungen), die abgeleitet sind von (a) Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, (b) Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) Styrol, (e) einem grenzflächenaktiven Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) einem Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) einem Vernetzungsmittel. Diese Grundeinheiten unterscheiden sich von den Monomeren, von denen sie abgeleitet wurden, indem sie eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung weniger enthalten, als sie in dem jeweiligen Monomer vorhanden sind. In anderen Worten wird während der Polymerisation des Monomers zu einer Grundeinheit in dem kautschukartigen Polymer eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verbraucht. Dementsprechend bedeutet, wenn man sagt, dass das kautschukartige Polymer verschiedene Monomere enthält, dies tatsächlich, dass dieses Grundeinheiten enthält, die von jenen Monomeren abgeleitet sind.

[0014] Die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung werden normalerweise (a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40 Gew.-% 2-Ethylacrylat enthält, (b) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat, (c) 4 Gew.-% bis 30 Gew.-% Acrylnitril, (d) 3 Gew.-% bis 25 Gew.-% Styrol, (e) 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines grenzflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Dispergiermittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) 0,25 Gew.-% bis 8 Gew.-% eines Vernetzungsmittels enthalten.

[0015] Solche kautschukartigen Polymere werden vorzugsweise (a) 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40 Gew.-% 2-Ethylacrylat enthält, (b) 3 Gew.-% bis 25 Gew.-% von wenigstens einem Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) 6 Gew.-% bis 30 Gew.-% Acrylnitril, (d) 5 Gew.-% bis 18 Gew.-% Styrol, (e) 0,3 Gew.-% bis 5 Gew.-% eines grenzflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) 0,3 Gew.-% bis 5 Gew.-% eines Dispergiermittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% eines Vernetzungsmittels enthalten.

[0016] Die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung werden mehr bevorzugt Grundeinheiten umfassen, welche abgeleitet sind von (a) 55 Gew.-% bis 75 Gew.-% Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, (b) 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% von wenigstens einem Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% Acrylnitril, (d) 8 Gew.-% bis 14 Gew.-% Styrol, (e) 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% eines grenzflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% eines Dispergiermittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% eines Vernetzungsmittels. Die in diesem Absatz angegebenen Prozentangaben basieren auf dem Gesamtgewicht des kautschukartigen Polymers.

[0017] Die kautschukartigen Polymere der Erfindung werden in einer wässrigen Reaktionsmischung unter Einsatz einer radikalischen Polymerisationstechnik synthetisiert. Die bei dieser Polymerisationstechnik eingesetzte Reaktionsmischung umfasst Wasser, die geeigneten Monomere, einen geeigneten radikalischen Star-

ter, ein Vernetzungsmittel, ein grenzflächenaktives Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, und ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten. Die bei dieser Polymerisationstechnik eingesetzte Reaktionsmischung wird normalerweise 10 Gew.-% bis 80 Gew.-% Monomere basierend auf dem Gesamtgewicht der Reaktionsmischung enthalten. Die Reaktionsmischung wird vorzugsweise 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% Monomere enthalten und wird mehr bevorzugt 40 Gew.-% bis 50 Gew.-% Monomere enthalten.

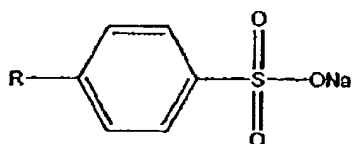
[0018] Die beim Ausführen von solchen Polymerisationen eingesetzten Reaktionsmischungen werden typischerweise 0,1 phm (Teile pro hundert Teile Monomer bezogen auf das Gewicht) bis 5 phm von wenigstens einem Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallsalzen von Alkylsulfaten und Metallsalzen von Alkylsulfonaten, und 0,1 phm bis 5 phm von wenigstens einem Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, enthalten. Es ist allgemein bevorzugt, dass die Reaktionsmischung 0,25 phm bis 4,25 phm des Metallsalzes des Alkylsulfonats oder des Metallsalzes des Alkylsulfats und 0,25 phm bis 4,25 phm des Dispergiermittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, enthält. Es ist normalerweise mehr bevorzugt, dass die Reaktionsmischung 0,4 phm bis 3,5 phm des Metallsalzes des Alkylsulfonats oder des Metallsalzes des Alkylsulfats und 0,4 phm bis 3,5 phm des Dispergiermittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, enthält.

[0019] Die bei dieser Synthese eingesetzte radikalische Polymerisationstechnik wird normalerweise durch Zufügen eines radikalischen Starters zu der Reaktionsmischung initiiert. Als der radikalische Starter kann praktisch eine jegliche Art von Verbindung, welche in der Lage ist, freie Radikale zu erzeugen, eingesetzt werden. Die freie Radikale erzeugende Verbindung wird normalerweise in einer Konzentration im Bereich von 0,01 phm bis 1 phm eingesetzt. Die radikalischen Starter, die üblicherweise verwendet werden, umfassen die verschiedenen Persauerstoffverbindungen, wie Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Benzoylperoxid, Wasserstoffperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Dicumylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Decanoylperoxid, Laurylperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Acetylperoxid, Methylethylketonperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Dicetylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxymaleinsäure, tert.-Butylperoxybenzoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid und dergleichen; die verschiedenen Azoverbindungen, wie 2-tert.-Butylazo-2-cyanpropan, Dimethylazodiisobutytrat, Azodiisobutyronitril, 2-tert.-Butylazo-2-cyan-cyclohexan, 1-tert.-Amylazo-1-cyancyclohexan und dergleichen, die verschiedenen Alkylperketale, wie 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)butan und dergleichen. Wasserlösliche, Persauerstoff-freie radikalische Starter sind bei solchen wässrigen Polymerisationen besonders nützlich.

[0020] Die Emulsionspolymerisationen dieser Erfindung werden typischerweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 60°F (20°C) und 190°F (88°C) ausgeführt. Bei Temperaturen über 88°C neigen Alkylacrylat-Monomere, wie Butylacrylat, dazu, zu sieden. Dementsprechend wäre ein unter Innendruck gesetzter Mantel für die Erwärmung solcher Alkylacrylat-Monomere auf Temperaturen über 88°C erforderlich. Andererseits ist bei Polymerisationstemperaturen von weniger als 55°C ein Redox-Startersystem erforderlich, um zufriedenstellende Polymerisationsraten sicherzustellen.

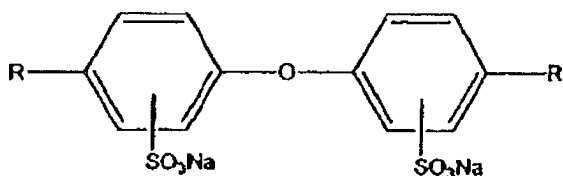
[0021] Die Sulfonate und Sulfatderivate, die in dieser Erfindung als grenzflächenaktive Mittel nützlich sind, sind kommerziell von einer großen Vielzahl von Quellen erhältlich. Beispielsweise vertreibt DuPont Natriumalkylarylsulfonat unter dem Markennamen AlkanolTM, vertreibt die Browning Chemical Corporation Natriumdodecylbenzolsulfonat unter dem Handelsnamen UfarylTM DI-85 und vertreibt die Ruetgers-Nease Chemical Company Natriumcumolsulfonat unter dem Handelsnamen Naxonate HydrotropeTM. Einige repräsentative Beispiele von grenzflächenaktiven Mitteln in Form von Sulfonaten, die verwendet werden können, umfassen Natriumtoluol-xylol-sulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumcumolsulfonat, Natriumdecyldiphenylethersulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumdodecyldiphenylethersulfonat, Natrium-1-octansulfonat, Natriumtetrade-cansulfonat, Natriumpentadecansulfonat, Natriumheptadecansulfonat und Kaliumtoluolsulfonat.

[0022] Metallsalze von Alkylbenzolsulfonaten sind eine hochgradig bevorzugte Klasse von grenzflächenaktiven Mitteln in Form von Sulfonaten. Das Metall wird im allgemeinen Natrium oder Kalium sein, wobei Natrium bevorzugt ist. Natriumsalze von Alkylbenzolsulfonaten haben die Strukturformel:



wobei R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht. Es ist bevorzugt, dass die Alkylgruppe 8 bis 14 Kohlenstoffatome enthält.

[0023] Das grenzflächenaktive Mittel in Form von Sulfonaten kann eine Mischung von (mono)dialkylierten Etherdisulfonaten sein. Der Vorteil der Disulfonatstruktur besteht darin, dass diese zwei ionische Ladungen pro Molekül anstelle von einer, wie dies bei herkömmlichen grenzflächenaktiven Mitteln in Form von Alkylsulfonaten der Fall ist, enthält. Mischungen von (mono)dialkylierten Etherdisulfaten, die bei der praktischen Ausführung dieser Erfindung nützlich sind, sind kommerziell von einer großen Vielzahl von Quellen erhältlich. Beispielsweise vertreibt Dow Chemical alkylierte disulfonierte Diphenyloxide unter dem Namen Dowfax™, alkylierte disulfonierte Diphenyloxide, die die Strukturformel:



aufweisen, in welcher R eine Alkylgruppe ist, die typischerweise $-C_6H_{13}$, $-C_{10}H_{21}$, $-C_{12}H_{25}$ oder $-C_{16}H_{33}$ ist. Natriummono- und -didodecyldiphenyloxid-disulfonate werden von der American Cyanamid als DPOS-45-Tenside vertrieben. Alpha-Olefinsulfonat-Tenside, die für einen Einsatz im Rahmen dieser Erfindung geeignet sind, sind kommerziell von Witco und der Hoechst AG erhältlich.

[0024] Die grenzflächenaktiven Mittel in Form von Sulfaten, die bei der praktischen Ausführung dieser Erfindung nützlich sind, umfassen Metallsalze von Alkylsulfaten mit der Strukturformel $ROSO_3X$ und Metallsalze von Alkylethersulfaten mit der Strukturformel $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3X$, wobei X für eine Gruppe Ia-Metall, wie Natrium oder Kalium, steht. Natriumlaurylsulfat, Natriummethanolaminlaurylsulfat und Triethanolaminlaurylsulfat sind repräsentative Beispiele von kommerziell erhältlichen grenzflächenaktiven Mitteln in Form von Sulfaten.

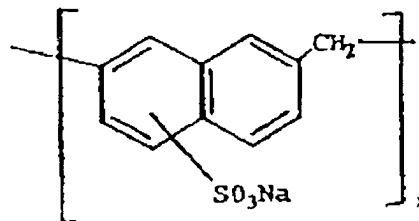
[0025] Die bei den Polymerisationen dieser Erfindung eingesetzten Dispergiermittel sind normalerweise entweder aromatische Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Polycarboxylate. Die aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind normalerweise Polysulfonate, die das Reaktionsprodukt von aromatischen Verbindungen und Formaldehyd sind. Solche aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukt-Seifen können durch ein relativ einfaches Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise werden in einem solchen Verfahren 200 Teile Naphthalin mit 200 Teilen 98%-iger Schwefelsäure 5 h bei einer Temperatur von 165°C umgesetzt. Die hergestellte Lösung wird dann nachfolgend abgekühlt und mit 90 Teilen Wasser verdünnt. Dann werden 107 Teile einer 30%-igen Formaldehyd-Lösung zugesetzt und die Mischung wird 20 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Gegen Ende dieses Reaktionszeitraums wird die Mischung schrittweise auf 100°C erwärmt. Danach wird eine Neutralisation bei 20°C bis 25°C mit 165 bis 180 Teilen einer 25%-igen Ammoniaklösung ausgeführt. Das Neutralisationsprodukt wird dann abfiltriert und, sofern erforderlich, in einem Vakuumtrockner getrocknet.

[0026] Es sind zahlreiche Variationen dieser Synthese möglich und ein breites Spektrum von aromatischen Verbindungen und von deren Derivaten können mit Aldehyden, Ketonen und Verbindungen, die Aldehydgruppen beseitigen, reagieren. Beispielsweise (a) Dispergiermittel, welche durch Kondensation von aromatischen Sulfonsäuren und Benzylchlorid oder Benzoin hergestellt werden; (b) Dispergiermittel, welche durch Kondensation von verschiedenen Alkylarylsulfonsäuren mit einer Halogenarylsulfonsäure hergestellt werden; und (c) Dispergiermittel, welche durch Kondensation von sulfonierten Phenolen oder 2-Naphtholen mit Formaldehyd und verschiedenen Stickstoffverbindungen hergestellt werden.

[0027] Nachfolgend sind einige repräsentative Beispiele von aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten gezeigt:

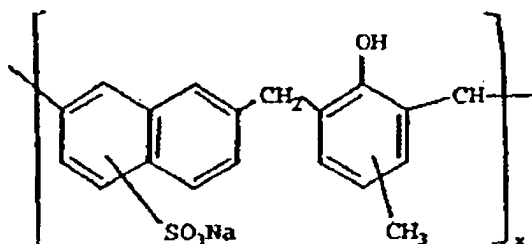
Bestandteile bei der HerstellungStruktureinheiten

Naphthalin

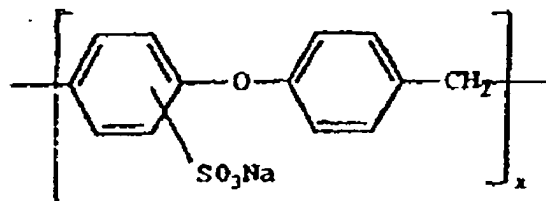
+ H₂SO₄ + Formaldehyd

Naphthalin

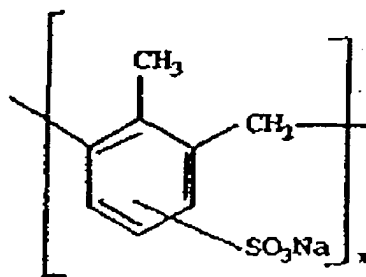
+ Kresol

+ H₂SO₄ + Formaldehyd

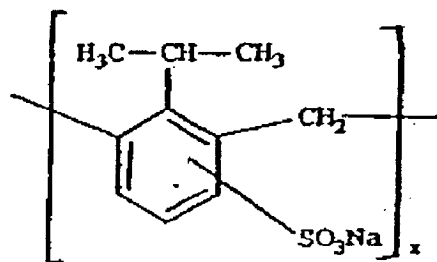
Diphenylether

+ H₂SO₄ + Formaldehyd

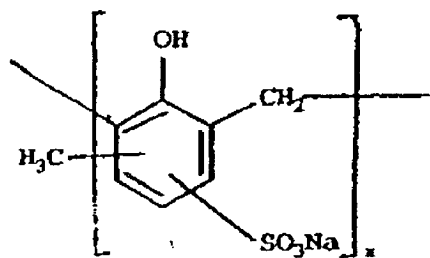
Toluol

+ H₂SO₄ + Formaldehyd

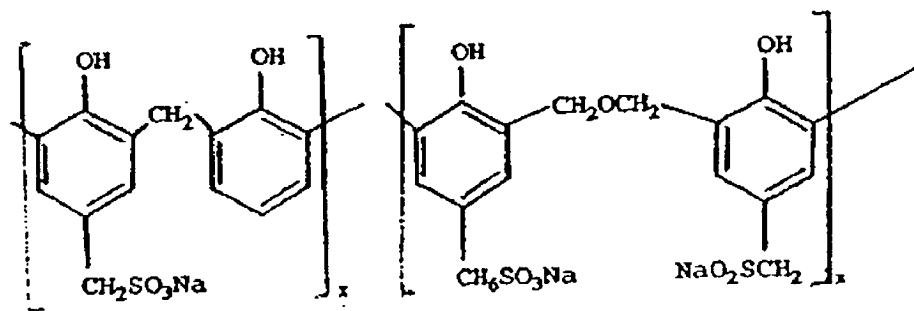
Isopropylbenzol
+ H₂SO₄ + Formaldehyd



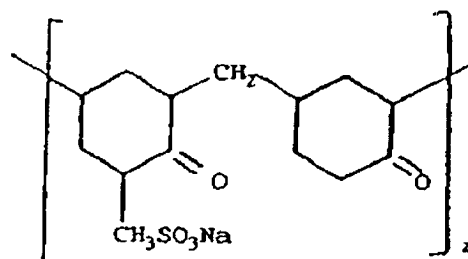
Kresol
+ H₂SO₄ + Formaldehyd



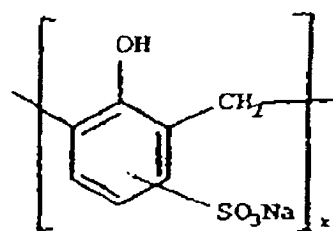
Phenol
+ Formaldehyd
+ Natriumsulfit



Cyclohexanon
+ Formaldehyd
+ Natriumsulfit



Phenol

+ H₂SO₄ = Formaldehyd

[0028] Das Carboxylat ist ebenfalls ein wasserlösliches polymeres Dispergiermittel. Beispielsweise kann Methacrylsäure polymerisiert werden, um ein wasserlösliches Homopolymer zu erhalten, das als ein Carboxylat-Dispergiermittel eingesetzt werden kann. Copolymere mit Maleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure, Maleinsäure-Methylvinylether und Diisobutylmaleinsäure (DIBMA) sind bei der praktischen Ausführung dieser Erfindung ebenfalls sehr nützlich. Carboxylat-Dispergiermittel sind von verschiedenen Quellen kommerziell erhältlich.

[0029] Die bei der Synthese der kautschukartigen Polymere dieser Erfindung eingesetzte radikalische Emulsionspolymerisation wird typischerweise bei einer Temperatur, die im Bereich von 10°C bis 95°C liegt, ausgeführt. In den meisten Fällen wird die eingesetzte Polymerisationstemperatur zwischen 20°C und 80°C variieren. Die Polymerisation wird als ein zwei Schritte umfassendes, chargenweise ausgeführtes Verfahren ausgeführt. In dem ersten Schritt wird ein Latex enthaltendes Keim-Polymer synthetisiert. Dies erfolgt durch Polymerisieren von (a) Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, (b) wenigstens einem Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) Acrylnitril und (d) einem Vernetzungsmittel.

[0030] Das Latex enthaltende Keim-Polymer wird typischerweise durch die Polymerisation einer Monomermischung, die 40 bis 90 Gew.-% Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, 5 bis 35 Gew.-% Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat, 2 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und 0,25 Gew.-% bis 6 Gew.-% des Vernetzungsmittels enthält, hergestellt. Es ist typischerweise bevorzugt, dass die in dem ersten Schritt eingesetzten monomeren Komponenten 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat oder Methylmethacrylat, 4 Gew.-% bis 28 Gew.-% Acrylnitril und 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% des Vernetzungsmittels umfassen. Es ist im allgemeinen mehr bevorzugt, dass die bei der Synthese des Keim-Polymer-Latex verwendete Monomer-Einsatzmaterialzusammensetzung 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% Butylacrylat oder gegebenenfalls einer Mischung von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, welche bis zu 40% 2-Ethylhexylacrylat enthält, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% Acrylnitril und 1 bis 3 Gew.-% Vernetzungsmittel enthält.

[0031] Nachdem der Keim-Polymer-Latex hergestellt worden ist, werden Styrol-Monomer, zusätzliches Acrylnitril-Monomer und zusätzliches Vernetzungsmittel zu dem Latex enthaltenden Keim-Polymer hinzugesetzt. Als allgemeine Regel werden 4 Gewichtsteile bis 30 Gewichtsteile Styrol, 1 Gewichtsteil bis 20 Gewichtsteile zusätzliches Acrylnitril und 0,01 bis 2 Gewichtsteile des Vernetzungsmittels zugesetzt werden. In diesem zweiten Schritt der Polymerisation ist es bevorzugt, 6 Gewichtsteile bis 22 Gewichtsteile Styrol, 3 Gewichtsteile bis 12 Gewichtsteile Acrylnitril und 0,05 Gewichtsteil bis 1 Gewichtsteil des Vernetzungsmittels zuzusetzen. Es ist typischerweise mehr bevorzugt, zu dem Keim-Polymer-Latex 10 Gewichtsteile bis 17 Gewichtsteile Styrol, 4 Gewichtsteile bis 8 Gewichtsteile Acrylnitril und 0,1 Gewichtsteil bis 0,5 Gewichtsteil des Vernetzungsmittels hinzuzusetzen, um die zweite Phase der Polymerisation zu starten.

[0032] Bei der Ausführung der Polymerisationen dieser Erfindung kann eine große Vielzahl von Vernetzungsmitteln eingesetzt werden. Einige repräsentative Beispiele von Vernetzungsmitteln, die eingesetzt werden können, umfassen difunktionale Acrylate, difunktionale Methacrylate, trifunktionale Acrylate, trifunktionale Methacrylate und Divinylbenzol. 1,4-Butandiol-dimethacrylat hat sich als Vernetzungsmittel als besonders nützlich erwiesen.

[0033] In den meisten Fällen wird die Polymerisation fortgesetzt, bis eine hohe Monomerumwandlung erzielt worden ist: Nachdem die Polymerisation abgeschlossen worden ist, ist es normalerweise wünschenswert, ei-

nen Aminoalkohol zu der Emulsion hinzuzusetzen, um den Latex zu desodorieren. Der Aminoalkohol wird im allgemeinen die Strukturformel HO-A-NH_2 , worin A für eine Alkylengruppe, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, steht, aufweisen. Es ist normalerweise bevorzugt, dass der Aminoalkohol 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, wobei Aminoalkohole, die 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten, am meisten bevorzugt sind. Ethanolamin ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), das auch als 2-Aminoethanol und 2-Hydroxyethylamin bekannt ist, ist ein repräsentatives Beispiel für einen hochgradig bevorzugten Aminoalkohol. Einige zusätzliche Beispiele von bevorzugten Aminoalkoholen umfassen 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, N-Methyl-2,2-iminoethanol und 5-Aminopentanol.

[0034] Dieser Desodorierungsschritt wird unter Bedingungen ausgeführt werden, welche es ermöglichen, dass der Aminoalkohol mit restlichem n-Butylacrylat und Acrylnitril, das in der Emulsion vorhanden ist, reagiert. Diese Reaktion wird über einen breiten Temperaturbereich hinweg erfolgen und der Desodorierungsschritt kann bei einer jeglichen Temperatur, die in dem Bereich von 5°C bis 95°C liegt, ausgeführt werden. Der Desodorierungsschritt wird jedoch aus praktischen Gründen normalerweise bei einer Temperatur, die im Bereich von 20°C bis 70°C liegt, ausgeführt werden. Da die Reaktion bei höheren Temperaturen schneller abläuft, wird die benötigte Menge an Reaktionszeit mit steigender Temperatur abnehmen. Bei einer Temperatur von 20°C wird beispielsweise eine Verweilzeit in dem Desodorierungsschritt von einem bis drei Tagen erforderlich sein. Andererseits werden bei einer Temperatur von 65°C normalerweise nur zwei Stunden Reaktionszeit benötigt.

[0035] Die Menge an Zeit, welche benötigt wird, damit der Aminoalkohol mit dem restlichen n-Butylacrylat-Monomer und restlichem Acrylnitril-Monomer reagiert, wird auch von der Konzentration des verwendeten Aminoalkohols abhängen. Als allgemeine Regel werden 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-% des Aminoalkohols basierend auf dem Gesamtgewicht der Emulsion hinzugesetzt werden. Typischerweise werden 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% des Aminoalkohols hinzugesetzt werden. Es ist normalerweise bevorzugt, 0,3 Gew.-% bis 1 Gew.-% des Aminoalkohols einzusetzen.

[0036] Das durch das zwei Schritte umfassende chargenweise erfolgende Polymerisationsverfahren hergestellte kautschukartige Polymer wird aus der Emulsion (dem Latex) nach dem gegebenenfalls erfolgenden Desodorierungsschritt gewonnen. Dies kann bewerkstelligt werden, indem Standard-Koagulationstechniken eingesetzt werden. Die Koagulation kann beispielsweise durch das Hinzufügen von Salzen, Säuren oder von beidem zu dem Latex bewerkstelligt werden.

[0037] Nachdem das kautschukartige Polymer durch Koagulation gewonnen worden ist, kann es gewaschen werden, um Gerüche weiter zu verringern. Dies kann bewerkstelligt werden, indem einfach Wasser auf das kautschukartige Polymer gegossen oder gesprüht wird. Das kautschukartige Polymer kann auch gewaschen werden, indem es in ein Wasserbad gegeben wird, was den Geruch weiter verringern wird. Nachdem es gewaschen worden ist, wird das kautschukartige Polymer im allgemeinen getrocknet.

[0038] Es ist manchmal vorteilhaft, das trockene kautschukartige Polymer in ein Pulver umzuwandeln, um seine Verwendung zu vereinfachen. In diesem Falle wird es günstig sein, zu dem kautschukartigen Polymer ein Trennmittel zuzusetzen. Einige repräsentative Beispiele von Trennmitteln, die eingesetzt werden können, umfassen Calciumcarbonat, Emulsions-Polyvinylchlorid und Siliciumdioxid. Calciumcarbonat ist ein hochgradig wünschenswertes Trennmittel, das in solchen Anwendungen eingesetzt werden kann.

[0039] Die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung können mit Polyvinylchlorid gemischt werden, um lederartige Zusammensetzungen herzustellen. Diese lederartigen Zusammensetzungen bieten eine hervorragende Kombination von Eigenschaften für eine Verwendung bei der Herstellung von Außenschicht- oder Außenhautmischungen für Tafeln, Bretter oder Blenden, die in Kraftfahrzeuganwendungen verwendet werden. Diese lederartigen Zusammensetzungen können hergestellt werden, indem das kautschukartige Polymer in Polyvinylchlorid (PVC) unter Einsatz von Standard-Mischtechniken eingemischt wird. Es ist hochgradig bevorzugt, dass das kautschukartige Polymer in Pulverform vorliegt, wenn es in PVC eingemischt wird, um solche lederartigen Zusammensetzungen herzustellen.

[0040] Es kann eine große Vielzahl von Weichmachern, die mit den Polyvinylchlorid-Harzen verträglich sind, eingesetzt werden. Einige repräsentative Beispiele von Weichmachern, die für diese Anwendung hochgradig geeignet sind, umfassen Abietinsäurederivate, wie Hydroabietylalkohol, Methylabietat und hydriertes Methylabietat; Essigsäurederivate, wie Cumylphenylacetat; Adipinsäurederivate, wie Benzyl-octyladipat, Dibutyladipat, Diisobutyladipat, Di-(2-ethylhexyl)adipat, Diisononyladipat, Diisooctyladipat, Dinonyladipat, lineares C₇₋₉-Adipat, Dicapryladipat, Octyldecyladipat (n-Octyl-n-decyl-adipat), geradkettiger Alkohol-Adipat, Didecyladipat (Diisodecyladipat), Dibutoxyethyladipat, Adipat mit hohem Molekulargewicht ("high molecular weight adipate"),

Polypropylenadipat, modifiziertes Polypropylenadipat; Azelainsäurederivate, wie Dicyclohexylazelat, Di-(2-ethylhexyl)azelat, Di-n-hexylazelat, Niedertemperatur-Weichmacher ("low temperature plasticizer"), Diisooctylazelat; Benzoessäurederivate, wie Diethylenglycoldibenzoat, Dipropylenglycoldibenzoat, Diethylenglycolbenzoat- und Dipropylenglycolbenzoat-Mischungen, gesetzlich geschütztes "low stain" ("proprietary low stain"), Neopentylglycoldibenzoat, Glyceryltribenzoat, Trimethylolethantribenzoat, Pentaerythritoltribenzoat, Cumylphenylbenzoat; Polyphenylderivate, wie hydriertes Terphenyl; Citronensäurederivate, wie Triethylcitrat, Tri-n-butylcitrat, Acetyltriethylcitrat, Acetyltri-n-butylcitrat, Acetyltributylcitrat; Epoxyderivate, wie Butylepoxy-stearat, Weichmacher vom Epoxy-Typ ("epoxy-type plasticizer"), Weichmachertallat vom Epoxy-Typ ("epoxy-type plasticizer tallate"), Alkylepoxy-stearat, epoxidierten Butylester, epoxidiertes Octyltallat, epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidierte Triglyceride, epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Sonnenblumenöl, Weichmacher vom epoxidierten Typ ("epoxidized-type plasticizer"), epoxidiertes Leinöl, epoxidierten Tallatester, 2-Ethylhexylepoxytallat, Octylepoxy-stearat; gesetzlich geschützte Ester, wie "proprietary ester" und "mixed ester"; Etherderivate, wie Cumylphenylbenzylether; Formalderivate, wie Butylcarbitolformal; Fumarsäurederivate, wie Dibutylfumarat, Diisooctylfumarat, Dioctylfumarat; Glutaminsäurederivate, wie gemischte Dialkylglutarate und Dicumylphenylglutamat; Glycolderivate, wie Diethylenglycoldipelargonat, Triethylenglycoldipelargonat, Triethylenglycol-di-(2-ethylbutyrat), Triethylenglycol-di-caprylatcaprat, Triethylenglycol-di-(2-ethylhexoat), Triethylenglycoldicaprylat, Tetraethylenglycoldicaprylat, Polyethylenglycol-di-(2-ethylhexoat), Butylphthalylbutylglycolat, Triglycolester von Fettsäuren aus pflanzlichen Ölen, Fettsäuretriethylenglycolester; lineare dibasische Säurederivate, wie gemischten dibasischen Ester ("mixed dibasic ester"); Erdölderivate, wie aromatische Kohlenwasserstoffe; Isobuttersäurederivate, wie 2,2,4-Trimethyl-1-3-pentandioldiisobutyrat; Isophthalsäurederivate, wie Di(2-ethylhexyl)isophthalat, Diisooctylisophthalat, Dioctylisophthalat; Laurinsäurederivate, wie Butyllaurat, 1,2-Propylenglycolmonolaurat, Ethylenglycolmonoethyletherlaurat, Ethylenglycolmonobutyletherlaurat, Glycerolmonolaurat, Polyethylenglycol-400-dilaurat; Mellitate, wie n-Octyl-n-decyltrimellitat, Tri-n-octyl-n-decyl-trimellitat, Triisononyltrimellitat, Triisooctyltrimellitat, Tricapryltrimellitat, Diisooctylmonoisodecyltrimellitat, Triisodecyltrimellitat, Tri(C₇₋₉-alkyl)trimellitat, Tri-2-ethylhexyltrimellitat; Nitrilderivate, wie Fettsäurenitril; Ölsäurederivate, wie Butyloleat, 1,2-Propylenglycolmonooleat, Ethylenglycolmonobutyletheroleat, Tetrahydrofurfuryloleat, Glycerylmonooleat; Paraffinderivate, wie chlorierte Paraffine, Diethylenglycoldipelargonat, Triethylenglycoldipelargonat, 2-Butoxyethylpapelargonat; Phenoxy-Weichmacher, wie Acetyl-p-cumylphenol; Phosphorsäurederivate, wie Tri(2-ethylhexyl)phosphat, Tributoxyethylphosphat, Triphenylphosphat, Cresyldiphenylphosphat, Trikresylphosphat, Triisopropylphenylphosphat, Alkylarylphosphate, Diphenylxylenylphosphat, Phenylisopropylphenylphosphat; Phthalsäurederivate, wie Alkylbenzolphthalate, Dimethylphthalat, Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dihexylphthalat, Butyloctylphthalat, Butylisodecylphthalat, Butylisohexylphthalat, Diisononylphthalat, Dioctylphthalat, Di(2-ethylhexyl)phthalat, n-Octyl-n-decylphthalat, Hexyloctyldecylphthalat, Didecylphthalat, Diisodecylphthalat, Diisodecylphthalat, Diundecylphthalat, Butyl-ethylhexylphthalat, Butylbenzylphthalat, Octylbenzylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Diphenylphthalat, Alkylarylphthalate und 2-Ethylhexylisodecylphthalat; Ricinolsäurederivate, wie Methylacetylricinoleat, n-Butylacetylricinoleat, Glyceryltriacetylricinoleat; Sebacinsäurederivate, wie Dimethylsebacat, Dibutylsebacat und Dibutoxyethylsebacat; Stearinsäurederivate, wie Glyceryltriacetoxystearat, Butylacetoxystearat, Methylpentachlorstearat und Methoxyethylacetoxystearat; Saccharose-Derivate, wie Saccharosebenzoat; Sulfonsäurederivate, wie Alkylsulfonsäureester von Phenol; Tallöllderivate, wie Tallölmethylester und Tallölisooctylester; und Terephthalsäurederivate, wie Dioctylterephthalat. Um eine Außenschicht oder Außenhaut mit niedrigem Beschlags-IP zu erhalten, sollten die ausgewählten Weichmacher jedoch einer Untersuchung des Beschlagsverhaltens oder "Foggings" vor einer Verwendung unterworfen werden, um sicherzustellen, dass deren Verwendung nicht zu einer Beschlagsbildung führt.

[0041] Solche lederartigen Zusammensetzungen enthalten typischerweise 40 bis 160 Gewichtsteile des kautschukartigen Polymers, 10 bis 50 Teile eines Weichmachers und 0,1 bis 5 Gewichtsteile eines Antiabbaumittels pro 100 Gewichtsteile des Polyvinylchlorids. Es ist typischerweise bevorzugt, dass solche lederartigen Zusammensetzungen 60 bis 120 Gewichtsteile des kautschukartigen Polymers, 15 bis 40 Teile des Weichmachers und 0,5 bis 3 Teile eines Antiabbaumittels (pro 100 Teile des PVCs) enthalten. Es ist typischerweise mehr bevorzugt, dass die lederartige Zusammensetzung 70 bis 90 Gewichtsteile des kautschukartigen Polymers, 20 bis 30 Gewichtsteile des Weichmachers und 1 bis 2 Gewichtsteile des Antiabbaumittels pro 100 Gewichtsteile des PVCs enthält.

[0042] Solche Zusammensetzungen werden im allgemeinen auch ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Harz (ABS-Harz) enthalten. Die lederartige Zusammensetzung wird typischerweise 15 Teile bis 80 Teile ABS-Harz pro 100 Teile PVC enthalten. Die lederartige Zusammensetzung wird vorzugsweise 25 bis 55 Gewichtsteile des ABS-Harzes pro 100 Gewichtsteile des PVC enthalten. Es ist im allgemeinen mehr bevorzugt, dass die lederartige Zusammensetzung 30 bis 40 Gewichtsteile des ABS-Harzes pro 100 Gewichtsteile PVC enthält. Typischerweise werden auch verschiedene Färbemittel und/oder Pigmente zu der Zusammensetzung hinzugefügt werden, um eine gewünschte Farbe zu erhalten.

[0043] Die lederartigen Zusammensetzungen dieser Erfindung sind bei einer großen Vielzahl von Anwendungen nützlich. Sie haben sich beispielsweise als extrem wertvoll erwiesen, wenn sie bei der Herstellung von Außenschichten oder Außenhäuten für Tafeln, Bretter oder Blenden von Kraftfahrzeugen verwendet werden. Solche Tafeln, Bretter oder Blenden umfassen typischerweise einen halbsteifen Urethan-Schaum, welcher sich auf einer steifen Unterlagsschicht als Träger dafür befindet und mit der lederartigen Zusammensetzung dieser Erfindung bedeckt ist. Solche Außenschichten oder -häute werden durch Kalandrieren der lederartigen Zusammensetzungen dieser Erfindung und dann Zuschneiden von diesen zu der gewünschten Größe und Gestalt hergestellt. Solche Außenschichten oder -häute für Kraftfahrzeuganwendungen, die mittels der lederartigen Zusammensetzungen dieser Erfindung hergestellt werden, bieten herausragende Wärmebeständigkeit, Stabilität gegenüber ultraviolettem Licht und geringe Beschlags("Fogging")-Eigenschaften. Dies sind hochgradig wünschenswerte Eigenschaften, die dazu beitragen können, zu verhindern, dass die Außenschicht oder -haut von Tafeln, Bretter oder Blenden von Kraftfahrzeugen während der normalen Lebensdauer des Fahrzeugs reißt.

[0044] Die kautschukartigen Polymere dieser Erfindung können auch mit anderen halogenhaltigen Polymeren (zusätzlich zu PVC), styrolischen Polymeren (Polymeren, die Styrol enthalten, wie Acrylnitril-Styrol-Acrylat(ASA)-Polymere), Polyolefinen und Polyamiden gemischt werden, um Zusammensetzungen herzustellen, die gute Wärme und UV-Lichtbeständigkeit aufweisen. Solche polymeren Zusammensetzungen können bei der Herstellung eines breiten Spektrums von nützlichen Gegenständen, wie Profilen, Formteilen, Folienmaterial, Bodenbelägen, Wandbekleidungen, Schläuchen, Kabeln und Schuhen, verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Mischungen (Blends) kann praktisch eine jegliche Art von Polyamid (Nylon) eingesetzt werden. Diese Nylons werden im allgemeinen hergestellt, indem Diamine mit Dicarbonsäuren umgesetzt werden. Die Diamine und Dicarbonsäuren, die bei der Herstellung solcher Nylons eingesetzt werden, werden im allgemeinen 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Nylons, die in solchen Mischungen (Blends) eingesetzt werden können, können jedoch auch durch Additionspolymerisation hergestellt werden. Einige repräsentative Beispiele von Nylons, die verwendet werden können, umfassen Nylon-6,6, Nylon-6, Nylon-7, Nylon-8, Nylon-9, Nylon-10, Nylon-11, Nylon-12 und Nylon-6,12. Diese Nylons werden typischerweise ein Molekulargewichts-Zahlenmittel, das im Bereich von 8000 bis 40000 liegt, aufweisen und werden noch typischer ein Molekulargewichts-Zahlenmittel, das im Bereich von 10000 bis 25000 liegt, aufweisen. Einige repräsentative Beispiele von Polyolefinen, die verwendet werden können, umfassen lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybutylen und modifizierte Polyolefine, wie Poly(ethylvinylacetat), das als EVA bekannt ist.

[0045] Diese Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die lediglich dem Zweck der Veranschaulichung dienen und nicht als Einschränkung des Umfangs dieser Erfindung oder der Weise, auf welche sie praktisch ausgeführt werden kann, aufgefasst werden sollen. Sofern nicht speziell anders angegeben, sind alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

[0046] In diesem Experiment wurde ein kautschukartiges Polymer unter Einsatz der Techniken dieser Erfindung hergestellt. Die Polymerisation wurde in einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 100 Litern ausgeführt. Der Reaktor war mit einem Turborührwerk mit Axialströmung, das mit 110 Upm (Umdrehungen pro Minute) betrieben wurde, ausgerüstet.

[0047] Der Reaktor wurde mit 74,6 kg (Kilogramm) Wasser, 0,92 kg einer Halbester-Maleat-Seife (hergestellt mit einem C₁₆-Fettalkohol), 0,31 kg einer 50%-igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung, 0,062 kg Natriumdodecylbenzolsulfonat, 18,0 kg n-Butylacrylat, 2,6 kg Acrylnitril, 5,1 kg Methylacrylat, 0,38 kg 1,4-Butandiol-dimethacrylat, 0,078 kg tert.-Dodecylmercaptan und 0,058 kg Kaliumpersulfat beschickt. Während der gesamten Polymerisation wurde eine Temperatur von 60°C aufrechterhalten. Als ein Gesamtfeststoffgehalt von 25 Prozent erhalten worden war, wurde 0,025 kg zusätzliches Kaliumpersulfat zugesetzt. Dieser erste Polymerisationsschritt wurde über einen Zeitraum von 2½ h ausgeführt. Diese den ersten Schritt darstellende Polymerisation führte zu der Herstellung eines Keim-Polymer-Latex, der in der zweiten Stufe der Polymerisation verwendet wurde.

[0048] In der zweiten Stufe der Polymerisation wurden 1,47 kg Acrylnitril, 3,4 kg Styrol, 0,050 kg Divinylbenzol und 0,009 kg tert.-Dodecylmercaptan in den den Keim-Polymer-Latex enthaltenden Reaktor eingefüllt. Die Polymerisation schritt fort, bis ein Feststoffgehalt von 30 Prozent erreicht wurde. Der hergestellte Latex wies eine weiße Farbe auf, hatte einen pH von 6,5, wies eine Brookfield-Viskosität von 6 Centipoise (CPS), eine Oberflächenspannung von 49 Dyn pro Zentimeter und eine Teilchengröße von 80 Nanometern auf. Der Latex wies

jedoch eine Acrylnitril-Restkonzentration von 1480 ppm (Teile pro Million), eine n-Butylacrylat-Restkonzentration von 325 ppm auf und wies einen starken Geruch auf. Die Monomer-Restkonzentrationen wurden durch Gaschromatographie bestimmt.

[0049] Der hergestellte Latex wurde nachfolgend koaguliert und es wurde ein trockener Kautschuk gewonnen. Es wurde durch Gaschromatographie bestimmt, dass der trockene Kautschuk 24 ppm restliches Acrylnitril und 300 ppm n-Butylacrylat enthält. Der trockene Kautschuk hatte eine nicht wünschenswerte Farbe.

[0050] Das hergestellte kautschukartige Polymer wurde auch hinsichtlich der Beschlags("Fogging")-Eigenschaften getestet. Bei der verwendeten Vorgehensweise wurde das Kondensat ausgehend von einer bei 100°C gehaltenen 10 g-Probe 16 h auf einer gekühlten Aluminiumfolie, die sich auf einer Glasplatte als Träger befand, eingefangen. Nach dem Zeitraum von 16 h wurde gravimetrisch bestimmt, dass sich 4 mg Kondensat gebildet hatten.

Vergleichsbeispiel 2

[0051] In diesem Experiment wurde eine lederartige Zusammensetzung hergestellt, indem das in Vergleichsbeispiel 1 synthetisierte kautschukartige Polymer in PVC-Harz eingemischt wurde. Diese Mischung (Blend) wurde hergestellt, indem 35 Teile ABS-Harz, 80 Teile des kautschukartigen Polymers, 25 Teile eines Weichmachers, 1,6 Teile Antiabbaumittel und 4,5 Teile eines Dispersionsstabilisators mit roter Farbe in 100 Teile des PVC-Harzes eingemischt wurden.

[0052] Ein mittels Öl erwärmtes Farrel-8 Zoll (20,3 cm)-Kunststoffwalzwerk, welches bei 176°C (349°F) betrieben wurde, wurde für die Herstellung der Mischung verwendet. Zuerst wurden alle Pulver, Flüssigkeiten und Stabilisatoren in einem Hobart-Mischer gemischt, um eine grobe trockene Mischung zu bilden. Die trockene Mischung und das Elastomer wurden auf das Walzwerk streifenförmig aufgetragen und 15 min vor dem Ausstoß als folienartiges Material mit einer Folienstärke von 0,040 +/- 5 Gauge gemischt. Die Untersuchung erfolgte an gewalzten Folientestproben.

[0053] Es wurde festgestellt, dass die hergestellte lederartige Zusammensetzung physikalische Eigenschaften aufwies, die diese für eine Verwendung bei der Herstellung von Außenschicht- oder Außenhaut-Mischungen für Tafeln, Bretter oder Blenden, die in Kraftfahrzeug-Anwendungen verwendet werden, hochgradig nützlich machten. Die Zugfestigkeit, Reißdehnung, der 100%-Modul und die Shore D-Härte der hergestellten lederartigen Zusammensetzung sind in Tabelle I (Vergleichsbeispiel 2) aufgeführt. Die lederartige Zusammensetzung wurde auch ausgewertet, um ihre Wärme- und UV-Licht-Stabilität zu bestimmen. Die Lichtalterungsuntersuchungen wurden in einem Q-U-V-Schnellbewitterungs-Testgerät, welches mit einer UVB-313-Lampe ausgerüstet war, ausgeführt. Ein Alterungszyklus bestand aus 6 h Licht und 4 h 100% Feuchtigkeit bei 65°C mit kontinuierlichen wiederholten Zyklen bis zu der in Tabelle I angegebenen gesamten Stundenzahl. Die Proben waren 1 Zoll (2,54 cm) x 3 Zoll (7,62 cm) groß.

[0054] Die Wärmealterungsbestimmung erfolgte durch die ASTM 573-78-Heißluftofen-Wärmealterungsmethode mit ASTM-Pressform C-Probestücken. Zugeigenschaften wurde vor und nach der Alterung mit einer United-Zugprüfmaschine, Modell FM30-DM1VA, mit 20 Zoll pro Minute (50,8 cm/min) Kopfplatten-Geschwindigkeit, 2,5 Zoll (6,35 cm) Backenabstand und 1 Zoll (2,54 cm) Höhenmarke bestimmt.

Vergleichsbeispiele 3–4

[0055] In diesem Experiment wurden herkömmliche Außenschichtmischungen zu Vergleichszwecken hergestellt. In diesen Experimenten wurde die gleiche Vorgehensweise, wie sie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben worden war, eingesetzt mit Ausnahme der Tatsache, dass das in Vergleichsbeispiel 2 eingesetzte kautschukartige Polymer durch ein ASA-Harz ersetzt wurde. Diese ASA-Harze waren Terpolymere von Acrylnitril, Styrol und einem Acrylat-Monomer. In Vergleichsbeispiel 3 war das verwendete ASA-Harz Mobay Baymod™ KU3-2069A-ASA-Harz, wohingegen in Vergleichsbeispiel 4 Baymod™ KU3-2079A-ASA-Harz eingesetzt wurde.

[0056] Die physikalischen Eigenschaften dieser herkömmlichen Außenschichtmischungen und deren Wärme- und UV-Licht-Beständigkeitseigenschaften werden mit jenen der lederartigen Zusammensetzungen des Vergleichsbeispiels 2 verglichen.

Vergleichsbeispiel 5

[0057] In diesem Experiment wurde eine zusätzliche Außenschichtmischung unter Verwendung der gleichen Vorgehensweise, wie sie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben worden war, mit Ausnahme der Tatsache, dass das in Vergleichsbeispiel 2 eingesetzte kautschukartige Polymer durch einen vernetzten Nitril-Kautschuk ersetzt wurde, und mit Ausnahme der Tatsache, dass die eingesetzte Menge von ABS-Harz auf 60 Teile erhöht wurde, hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften der in diesem Experiment hergestellten herkömmlichen Außenschichtmischung und deren Wärme- und UV-Licht-Beständigkeitseigenschaften werden mit jenen der lederartigen Zusammensetzungen des Vergleichsbeispiels 2 in Tabelle I verglichen.

Tabelle I

MISCHUNG	Bsp. 2*	Bsp. 3*	Bsp. 4*	Bsp. 5*
Zugfestigkeit, MPa	17,4	21,7	22,8	20,2
% Dehnung	125	197	116	296
100% Modul, MPa	17,2	-	22,6	16,9
Shore D-Härte	60	67	70	62
Im Heißluftofen bei 110°C gealtert; % D-Veränderung				
504 h	0	-25,6	-37	-20
1008 h	-29	-23,9	-78	-67
1512 h	-28	-26,2	-80	-90
1992 h	-34	-52	-95	
Im Heißluftofen bei 121°C gealtert; % D-Veränderung				
70 h	0	0	-71	-12
144 h	-3	-9,4	-79	-10
288 h	-15	-11	-76	-70
384 h	-20	-11,1	-75	-94
480 h	-42	-35,8	-96	-82
528 h	-44	-37,6	-98	-95
QUV-313-Lichtalterungs-Farbveränderung				
70 h	0,9	3,6	3,9	2,7
200 h	7,9	8,5	7,1	9,0
360 h	16,5	18,8	18,6	18,2
540 h	16,5	19,1	21,5	20,9

Vergleichsbeispiel

[0058] Wie durch Durchsehen der Daten in Tabelle I ersehen werden kann, waren die physikalischen Eigenschaften der mit dem kautschukartigen Polymer dieser Erfindung hergestellten lederartigen Zusammensetzung sehr vergleichbar mit den Standard-Außenschichtmischungen, die in den Vergleichsbeispielen 3, 4 und 5 gezeigt wurden. Die unter Verwendung des kautschukartigen Polymers dieser Erfindung hergestellte Außenschichtmischung wies jedoch stark verbesserte Eigenschaften nach Wärmealterung nach 1992 h bei 110°C auf. Ihre Wärmebeständigkeit bei 121°C erwies sich als vergleichbar mit der in Vergleichsbeispiel 3 gezeigten Wärmestabilität. Jedoch wies die unter Verwendung des kautschukartigen Polymers hergestellte Außenschichtmischung eine stark verbesserte Wärmebeständigkeit bei 121°C verglichen mit der Außenschichtmischung, welche in Vergleichsbeispiel 4 und in Vergleichsbeispiel 5 hergestellt wurde, auf. Die in Vergleichsbeispiel 2 hergestellte lederartige Zusammensetzung erwies sich gegenüber allen der Standard-Außenschichtmischungen, welche in den Vergleichsbeispielen 3, 4 und 5 hergestellt wurden, als überlegen. Beispielsweise zei-

gen die Außenschichtmischungen des Beispiels 2 größere Widerstandsfähigkeit gegenüber ultravioletem Licht als dies die mit ASA-Harzen hergestellten herkömmlichen Außenschichtmischungen tun.

Vergleichsbeispiel 6

[0059] In diesem Experiment wurde ein kautschukartiges Polymer unter Einsatz einer ähnlichen Vorgehensweise zu der Vorgehensweise, die in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt worden ist, synthetisiert. Diese Polymerisation wurde in einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 100 l ausgeführt. Der Reaktor war mit einem Turborührwerk mit Axialströmung, das mit 110 Upm betrieben wurde, ausgerüstet. Der Reaktor wurde anfänglich mit 70,92 kg Wasser, 0,87 kg Dodecanolmonomaleat, 0,40 kg einer 50%-igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung, 0,06 kg Natriumdodecylbenzolsulfonat, 0,06 kg Natriumpyrophosphat, 0,05 kg Triethanolamin, 22,13 kg n-Butylacrylat, 2,60 kg Acrylnitril, 1,30 kg Methylmethacrylat, 0,65 kg 1,4-Butandioldimethacrylat, 0,08 kg tert.-Dodecylmercaptan und 1,56 kg einer 5%-igen Lösung von Kaliumpersulfat beschickt. Während der gesamten Polymerisation wurde eine Temperatur von 35°C aufrechterhalten. Als ein Gesamtfeststoffgehalt von 24% erhalten worden war, wurde 0,52 kg zusätzliche Kaliumpersulfatlösung zugesetzt. Dieser erste Schritt der Polymerisation wurde über einen Zeitraum von 2½ h ausgeführt. Diese den ersten Schritt darstellende Polymerisation führte zu der Herstellung eines Keim-Polymer-Latex, welcher in der zweiten Stufe der Polymerisation verwendet wurde.

[0060] In der zweiten Stufe der Polymerisation wurden 1,49 kg Acrylnitril, 3,47 kg Styrol, 0,050 kg Divinylbenzol und 9,3 mg tert.-Dodecylmercaptan in den Reaktor, welcher den Keim-Polymer-Latex enthielt, eingespeist. Die Polymerisationstemperatur wurde dann auf 70°C erhöht und man ließ die Polymerisation fortschreiten. Nachdem die Polymerisation abgeschlossen war, wurde der hergestellte Latex koaguliert und es wurde ein trockener Kautschuk gewonnen.

Vergleichsbeispiel 7

[0061] In diesem Experiment wurde ein kautschukartiges Polymer in einem 2 l-Glasreaktor unter Einsatz der Technik dieser Erfindung hergestellt. Bei der eingesetzten Vorgehensweise wurden anfänglich 1126 g Wasser, 5,93 g einer 50%-igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung, 14,0 g Hexadecylmonomaleat, 1,0 g einer 30%-igen NatriumdodecylbenzolsulfonatLösung, 1,0 g Natriumpyrophosphat, 231 g n-Butylacrylat, 105 g Acrylnitril, 42 g 2-Ethylhexylacrylat, 42 g Methylacrylat, 8,4 g 1,4-Butandioldimethacrylat, 0,84 g tert.-Dodecylmethacrylat, 8,3 g einer 5%-igen wässrigen Triethanolaminlösung und 24,9 g einer 5%-igen wässrigen Kaliumpersulfatlösung in den Reaktor eingespeist. Während des ersten Schritts der Polymerisation wurde eine Temperatur von 35°C aufrechterhalten. Als ein Feststoffgehalt von 20% erhalten worden war, wurde die Reaktionstemperatur auf 60°C erhöht und in den Reaktor wurden 24 g zusätzliches Acrylnitril, 56 g Styrol, 0,96 g Divinylbenzol und 0,16 g tert.-Dodecylmercaptan eingespeist. Nachdem die Polymerisation abgeschlossen war, wurde der hergestellte Latex koaguliert und es wurde ein Kautschuk gewonnen.

Vergleichsbeispiel 8

[0062] In diesem Experiment wurde ein kautschukartiges Polymer in einem 2 l-Glasreaktor unter Einsatz der Technik dieser Erfindung hergestellt. Bei der eingesetzten Vorgehensweise wurden anfänglich 1126 g Wasser, 5,93 g einer 50%-igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung, 14,0 g Hexadecylmonomaleat, 1,0 g einer 30%-igen NatriumdodecylbenzolsulfonatLösung, 1,0 g Natriumpyrophosphat, 168 g n-Butylacrylat, 105 g Acrylnitril, 105 g 2-Ethylhexylacrylat, 42 g Methylacrylat, 6,3 g 1,4-Butandioldimethacrylat, 0,44 g tert.-Dodecylmethacrylat, 8,3 g einer 5%-igen wässrigen Triethanolaminlösung und 24,9 g einer 5%-igen wässrigen Kaliumpersulfatlösung in den Reaktor eingespeist. Während des ersten Schritts der Polymerisation wurde eine Temperatur von 35°C aufrechterhalten. Als ein Feststoffgehalt von 20% erreicht worden war, wurde die Reaktionstemperatur auf 60°C erhöht und es wurden 24 g zusätzliches Acrylnitril, 56 g Styrol, 0,96 g Divinylbenzol und 0,16 g tert.-Dodecylmercaptan in den Reaktor eingespeist. Nachdem die Polymerisation abgeschlossen war, wurde der hergestellte Latex koaguliert und es wurde ein Kautschuk gewonnen.

Vergleichsbeispiele 9–12

[0063] In dieser Serie von Experimenten wurden lederartige Zusammensetzungen hergestellt, indem die in den Vergleichsbeispielen 1, 6, 7 und 8 hergestellten kautschukartigen Polymere in PVC eingemischt wurden. Bei der verwendeten Vorgehensweise wurden 40 Teile des kautschukartigen Polymers in 100 Teile des PVC eingemischt. Die hergestellten Mischungen (Blends) enthielten auch 50 Teile DOP und 3 Teile Ba/Zn. Die Mischungen wurden hergestellt, indem die Komponenten in einem Walzwerk bei 180°C 6 min gemischt wurden.

und diese dann bei 180°C zu Proben verdichtet wurden. Die hergestellten Proben wurden dann getestet, um deren physikalische Eigenschaften zu bestimmen.

[0064] Die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Proben sind in Tabelle II angegeben. Die in Vergleichsbeispiel 9 hergestellte Mischung enthielt die kautschukartige Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 1, die Mischung des Vergleichsbeispiels 10 enthielt die kautschukartige Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 6, die Mischung des Vergleichsbeispiels 11 enthielt die kautschukartige Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 7 und die Mischung des Vergleichsbeispiels 12 enthielt die kautschukartige Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 8.

Tabelle II

Vergleichs- beispiel	Shore A- Härte	Zugfestigkeit	Dehnung	Modul	
				50% (MPa)	100% (MPa)
9	80	17,0 MPa	275%	5,8	9,0
10	80	16,4 MPa	258%	5,7	8,8
11	80	15,5 MPa	270%	5,2	7,8
12	80	16,3 MPa	260%	6,1	9,4

[0065] Wie aus Tabelle II ersehen werden kann, konnten alle in den Vergleichsbeispielen 1, 6, 7 und 8 hergestellten kautschukartigen Polymere zu lederartigen Zusammensetzungen, die gute physikalische Eigenschaften aufwiesen, verarbeitet werden. Tatsächlich zeigten die hergestellten lederartigen Zusammensetzungen eine hervorragende Kombination von Eigenschaften für eine Verwendung bei der Herstellung von Außenschichten oder -häuten für eine Verwendung in Tafeln, Brettern oder Blenden von Kraftfahrzeugen, wie Crash-Pads.

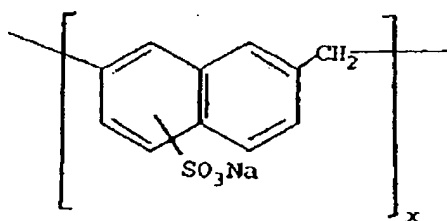
Vergleichsbeispiel 13

[0066] In diesem Experiment wurde der in Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Latex desodoriert, bevor er koagulierte. Dies wurde bewerkstelligt, indem 0,5 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Latex) Ethanolamin zu dem Latex bei Raumtemperatur (22°C) hinzugesetzt wurde. Nach einem Tag fiel die Konzentration von restlichem Acrylnitril von 1480 ppm auf 51 ppm ab und die Konzentration von restlichem n-Butylacrylat fiel von 325 ppm auf 30 ppm ab. Nach drei Tagen wurde die Konzentration von restlichem n-Butylacrylat nicht mehr nachweisbar.

[0067] Der desodorierte Latex wurde nachfolgend koaguliert und es wurde ein trockener Kautschuk gewonnen. Restkonzentrationen von Acrylnitril und n-Butylacrylat waren zu gering, um in dem trockenen Kautschuk durch Gaschromatographie nachweisbar zu sein. Der gewonnene trockene Kautschuk wies keine nicht-wünschenswerte Farbe auf.

Beispiel 14

[0068] In diesem Experiment wurde die in Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Vorgehensweise wiederholt mit der Ausnahme, dass die 0,92 kg Halbester-Maleat-Seife durch 0,612 kg einer aromatisches Formaldehyd-Kondensationsprodukt-Seife ersetzt wurden. Die in diesem Experiment eingesetzte Vorgehensweise unterschied sich von der in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise auch darin, dass die Konzentration von Natriumdodecylbenzolsulfonat auf 0,3 kg erhöht wurde. Die in diesem Experiment eingesetzte aromatisches Formaldehyd-Kondensationsprodukt-Seife war das Natriumsalz des Kondensationsprodukts von Naphthalin-sulfonsäure und Formaldehyd. Sie wies ein Molekulargewicht auf, das im Bereich von 1000 bis 5000 lag, und kann dargestellt werden durch die Strukturformel:



[0069] Das hergestellte kautschukartige Polymer wurde dann hinsichtlich der Beschlags("Fogging")-Eigenschaften getestet. Bei der verwendeten Vorgehensweise wurde das Kondensat aus einer bei 100°C gehaltenen 10 g-Probe 16 h auf einer gekühlten Aluminiumfolie, die sich auf einer Glasplatte als Träger dafür befand, eingefangen. Nach dem 16-stündigen Zeitraum wurde gravimetrisch bestimmt, dass sich 0,3 mg Kondensat gebildet hatte. Dementsprechend waren die Beschlags("Fogging")-Eigenschaften des in diesem Experiment hergestellten kautschukartigen Polymers viel besser als die Beschlags("Fogging")-Eigenschaften des in Vergleichsbeispiel 1 synthetisierten kautschukartigen Polymers, wo 4,0 mg Kondensat in dem Beschlagstest gesammelt wurden. In anderen Worten erzeugte das in diesem Experiment hergestellte kautschukartige Polymer weniger als 10% der Beschlagsmenge, welche mit dem kautschukartigen Polymer des Vergleichsbeispiels 1 erzeugt wurde.

Beispiel 15

[0070] In diesem Experiment wurde die in Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Vorgehensweise wiederholt mit der Ausnahme, dass die 0,92 kg Halbester-Maleat-Seife durch 0,765 kg einer Sokalan-Polycarboxylat-Seife ersetzt wurden. Die in diesem Experiment eingesetzte Vorgehensweise unterschied sich von der in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise auch darin, dass die Konzentration von Natriumdodecylbenzolsulfonat auf 0,306 kg erhöht wurde.

[0071] Das hergestellte kautschukartige Polymer wurde dann auf Beschlags("Fogging")-Eigenschaften getestet. Bei der verwendeten Vorgehensweise wurde das Kondensat aus einer bei 100°C gehaltenen 10 g-Probe 16 h auf einer gekühlten Aluminiumfolie, die sich auf einer Glasplatte als Träger dafür befand, eingefangen. Nach dem 16-stündigen Zeitraum wurde gravimetrisch bestimmt, dass sich 0,4 mg Kondensat gebildet hatten. Dementsprechend waren die Beschlags("Fogging")-Eigenschaften des in diesem Experiment hergestellten kautschukartigen Polymers viel besser als die Beschlags("Fogging")-Eigenschaften des in Vergleichsbeispiels 1 synthetisierten kautschukartigen Polymers.

Vergleichsbeispiel 16

[0072] In diesem Experiment wurde die in Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Vorgehensweise wiederholt mit der Ausnahme, dass die 0,92 kg Halbester-Maleat-Seife durch 0,612 kg Dowfax 2A1-Didodecylphenyloxid-disulfonat-Seife ersetzt wurden. Das hergestellte kautschukartige Polymer wurde auf Beschlags("Fogging")-Eigenschaften getestet. Bei der verwendeten Vorgehensweise wurde das Kondensat aus einer bei 100°C gehaltenen 10 g-Probe 16 h auf einer gekühlten Aluminiumfolie, welche sich auf einer Glasplatte als Träger dafür befand, eingefangen. Nach dem 16-stündigen Zeitraum wurde gravimetrisch bestimmt, dass sich 1,2 mg bis 2,0 mg Kondensat gebildet hatten. Dementsprechend waren die Beschlags("Fogging")-Eigenschaften des in diesem Experiment hergestellten kautschukartigen Polymers etwas besser als die Beschlags("Fogging")-Eigenschaften des in Vergleichsbeispiel 1 synthetisierten kautschukartigen Polymers, aber schlechter als die in den Beispielen 14 und 15 erzielten Ergebnisse.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines kautschukartigen Polymers mit geringem Beschlagen (Fogging), welches mit Polyvinylchlorid gemischt werden kann, um lederartige Zusammensetzungen herzustellen, welche gute Wärme- und UV-Lichtbeständigkeit aufweisen, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet** ist, dass es die Schritte umfasst, (1) (a) Butylacrylat, (b) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) Acrylnitril, (d) ein Vernetzungsmittel und (e) ein grenzflächenaktives Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, und (f) ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, unter Emulsionspolymerisationsbedingungen zu polymerisieren, um ein Latex enthaltendes Keim-Polymer herzustellen; (2) (a) Styrol, (b) zusätzliches Acrylnitril und (c) zusätzliches Vernetzungsmittel zu dem Latex enthaltenden Keim-Polymer unter Emulsionspolymerisationsbedingungen zuzusetzen, welche zu der Bildung einer Emulsion führen, welche das kautschukartige Polymer

enthält; und (3) das kautschukartige Polymer aus der das kautschukartige Polymer enthaltenden Emulsion zu gewinnen.

2. Kautschukartiges Polymer mit geringem Beschlagen (Fogging), welches mit Polyvinylchlorid gemischt werden kann, um lederartige Zusammensetzungen mit guter Wärme- und UV-Lichtbeständigkeit herzustellen, wobei das kautschukartige Polymer dadurch gekennzeichnet ist, dass es gebildet wird aus Grundeinheiten, gebildet aus (a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% Butylacrylat, (b) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% von wenigstens einem Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat, (c) 4 Gew.-% bis 30 Gew.-% Acrylnitril, (d) 3 Gew.-% bis 25 Gew.-% Styrol, (e) 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines grenzflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonaten und Sulfatderivaten, (f) 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Dispergiermittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polycarboxylaten, und (g) 0,25 Gew.-% bis 8 Gew.-% eines Vernetzungsmittels.

3. Verfahren, wie in Anspruch 1 angegeben, welches ferner gekennzeichnet ist durch einen Schritt, der das kautschukartige Polymer enthaltenden Emulsion vor dem Schritt (3) einen Aminoalkohol zuzusetzen.

4. Verfahren, wie in Anspruch 1 oder 3 angegeben, welches ferner gekennzeichnet ist durch Trocknen des aus der Emulsion gewonnenen kautschukartigen Polymers und nachfolgendes Umwandeln von diesem in ein Pulver.

5. Verfahren, wie in Anspruch 1, 3 oder 4 angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass das kautschukartige Polymer in Gegenwart eines Trennmittels in ein Pulver umgewandelt wird.

6. Verfahren, wie in Anspruch 1, 3, 4 oder 5 angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass das Trennmittel aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, Emulsions-Polyvinylchlorid und Siliciumdioxid ausgewählt wird.

7. Verfahren, wie in Anspruch 3 angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass der Aminoalkohol die Strukturformel HO-A-NH_2 aufweist, wobei A für eine Alkylengruppe, welche 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, steht.

8. Verfahren, wie in Anspruch 3 angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass der Aminoalkohol Ethanolamin ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen