



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **150 213 B1**

4(51) ~~G 08 F 236/06~~ *C08L*
~~C 08 F 220/44~~
~~C 08 F 214/06~~

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 F / 220 777 2	(22)	30 04 80	(45)	25 03 87
				(44)	19 08 81

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

(72) Harwart, Martin, Dr. Dipl.-Chem., Stricker, Jorg, Dr. Dipl.-Chem., Nagel, Wilhelm, Dipl.-Chem., Stockel, Jorgen, Dipl.-Chem., Schab, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Synthesekautschuk Polyvinylchlorid-Verschnitten

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Synthesekautschuk-Polyvinylchlorid-Verschnitten, die durch Vermischen von Synthesekautschuklatexen und Polyvinylchloridlatexen entstehen und in der Latexform oder nach der Koagulation in fester Form weiterverarbeitet werden können, wobei der Kautschuklatex, beispielsweise Butadien-Acrylnitril-Latex, durch radikalische Emulsionspolymerisation mit üblichen Emulgatoren, Initiatoren und Molekulargewichtsreglern, die gemeinsam mit Monomeren in bestimmten Anteilen auch während der Polymerisation nachdosiert werden können, bei Temperaturen von 5°C bis 60°C, vorzugsweise 20°C bis 50°C, nach diskontinuierlichem und kontinuierlichem Verfahren hergestellt wird, und Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnittverhältnisse von 30 Gewichtsteilen/70 Gewichtsteilen bis 70 Gewichtsteilen/30 Gewichtsteilen eingestellt werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Kautschuklatex, beispielsweise ein Butadien-Acrylnitril-Latex, bis zu einem Monomerumsatz über 95% polymerisiert wird

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verschnitten aus Synthesekautschuken und Polyvinylchlorid, die durch Vermischen von Synthesekautschuklatexen und Polyvinylchloridlatexen entstehen, wobei die Kautschuklatexen beispielsweise Copolymerisate des Butadien-Acrylnitrils sind und durch radikalische Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden können

Das Verfahren erhöht die Raum-Zeit-Ausbeute bei der großtechnischen Produktion von Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Compounds bei gleichbleibend guter Qualität des Endproduktes. Derartige Kautschuk/Polyvinylchlorid-Compounds werden nach der Koagulation der Latexverschnitte zur Herstellung ozon- und witterungsbestandiger Gummartikel und in der Latexform, beispielsweise zur Beschichtung von Trägermaterial, verwendet

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung ozon- und witterungsbestandiger Materialien aus Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnitten, in denen die typischen Synthesekautschuk-Eigenschaften mit der hervorragenden Verarbeitbarkeit der Thermoplast-Komponente vereint sind, ist prinzipiell bekannt (M. S. Moulton, Ind. Rubb. World **116**, Nr. 3, S. 371 [1947];

W. A. Wilson, Rubb. Age **90** (1), S. 85 [1961],

N. J. Abrams, Rubb. and Plast. Age **3**, Nr. 5, S. 451 [1962],

V. S. Penn, *Technologija pererab. sint. Kaucukov*, Moskau, Verlag „Chimija“ [1964],

G. Schäfer, N. Luttrupp, E. Schreiber, *Plaste und Kautschuk* **13**, Nr. 7, S. 400 [1966],

M. Z. Rachmann, *Kauczuk i Rezina*, Nr. 6, S. 17 [1967];

E. Ja. Devirce, A. S. Novikov, *Kauczuk i Rezina*, Nr. 5, S. 10 [1968])

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

Diese Verschnitte ermöglichen eine Kombination der Lösungsmittelbeständigkeit und der elastischen Eigenschaften des Nitrilkautschuks mit der Chemikalien-, Alterungs-, Öl- und Ozonbeständigkeit sowie der hervorragenden Verarbeitbarkeit des Polyvinylchlorids

(W. Hofmann, *Industrie des Plastiques Modernes* 1961, S. 37;

W. L. Semon in G. S. Whitby, *Synthetic Rubber*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, S. 806 ff.)

Bisher ist es üblich, in diesen Compounds als Synthesekautschuk-Komponente einen Butadien-Acrylnitril-Kautschuk zu verwenden, der bei Reaktionstemperaturen von +5°C bis 35°C bis zu Endumsätzen von 70–80% polymerisiert wurde, da höhere Monomerumsätze wegen der Verschlechterung der reinen Nitril-Kautschuk-Eigenschaften als nicht zweckmäßig angesehen wurden

(S. L. Fischer, A. M. Perminov, I. I. Radzenko, I. Ju. Ezerec, T. E. Jurczuk, *Kauczuk i Rezina*, Nr. 6, S. 4–6 [1970],

W. Hofmann, *Nitrilkautschuk*, Berliner Union, Stuttgart 1965, S. 85)

Bevor dieser Nitrilkautschuklatex mit dem Thermoplastlatex verschnitten und der großtechnischen Aufarbeitung bzw. Verarbeitung zugeführt wird, ist es notwendig, den durch die Endumsätze von 70–80% begründeten erheblichen Anteil an Restmonomeren in Entmonomerisierungsanlagen weitgehend zu entfernen. Diese Entgasung des Latex ist mit einem erheblichen technologischen Aufwand verbunden und stellt einen besonders energieintensiven Verfahrensschritt dar. Auf Grund der thermomechanischen Beanspruchung des Latex bei der Entmonomerisierung ist es nach gewissen Produktionszeiten notwendig, die Entmonomerisierungstürme zu öffnen und die gebildeten kompakten Kautschuk-Ausscheidungen mit großem manuellem Aufwand zu entfernen, zu diesem Zweck müssen die Produktionsanlagen ausgefahren werden. Dadurch wird die Ökonomie des Verfahrens verschlechtert.

Die GB-PS 136780 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Terpolymeren mit Umsätzen über 80%, maximal 90%. Die ausgewiesenen Eigenschaften der NBR-Vulkanisate zeigen die Grenzen dieses Verfahrens.

Durch die bei bisherigen Verfahren zur Herstellung der Synthesekautschuk-Latex-Komponente festgelegten Reaktionsumsätze von 70–80% bleibt ein Teil vorhandener Polymerisationskapazität ungenutzt. Hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeute der bisherigen Verfahren zur Synthese der Kautschuk-Komponenten für die der Erfindung zugrunde liegenden Compounds bestehen noch beträchtliche Produktionsreserven.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der Polymerisation der für die Herstellung von Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Compounds benötigten Kautschuk-Komponente den technologischen und energetischen Aufwand für die Entmonomerisierung zu senken bzw. vollständig abzuschaffen, dadurch die mit hohem körperlichem Aufwand verbundenen Reinigungsoperationen der Produktionsanlagen auszuschließen, die Produktionskapazitäten bestehender Technologien zu erhöhen und gute anwendungstechnische Parameter der aus den Compounds hergestellten Artikel zu gewährleisten

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Compounds durch geeignete Polymerisation der benötigten Kautschuk-Komponente zu entwickeln, wobei die angeführten Nachteile bisheriger Verfahren und Technologien beseitigt und die obigen Anforderungen erfüllt werden sollen

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polymerisation der Kautschuk-Komponente, beispielsweise eines Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisates bis zu einem Reaktionsumsatz über 80% hinaus, vorzugsweise nahe 100% geführt wird, wodurch im Falle eines praktisch vollständigen Umsatzes der Monomeren die Notwendigkeit einer Entmonomerisierung des Latex entfällt. Die Erhöhung des Reaktionsumsatzes kann in an sich bekannter Weise durch Vorlage radikalischer Initiatoren, wie Peroxy- und Azoverbindungen, oder von Redoxsystemen zu Beginn der Polymerisation bei Temperaturen von +5°C bis +60°C, vorzugsweise 20°C bis 50°C, erfolgen oder durch Nachdosierung von Initiatoren, für die radikalische Emulsionspolymerisation üblichen Emulgatoren, Molekulargewichtsreglern und Monomeren jeweils einzeln oder in Kombination miteinander während der Polymerisation erreicht werden

Der so hergestellte Kautschuklatex wird mit dem PVC-Latex im Verhältnis von 30/70 bis 70/30 Gewichtsteilen in bekannter Weise verschnitten

Die synthetischen Kautschuke, die in der erfindungsgemäßen Weise hergestellt werden, können Emulsionspolymerisate von konjugierten Dienen, z. B. 1,3-Butadien, Isopren, Chloropren, allein oder in Mischung mit einer monathylenischen Verbindung, z. B. Styrol, Acrylnitril sein

Als Emulgatoren für das erfindungsgemäße Verfahren können alle im alkalischen Bereich wirksamen Verbindungen aber auch nichtionogene Tenside in bekannter Weise verwendet werden. Besonders wirksam sind die im basischen Medium arbeitenden Emulgatoren, wie synthetische Carbonsäuren/Paraffinfettsäuren einer C-Zahl von C₁₂ bis C₁₄, tierische Fettsäuren der Kettenlänge C₁₄ bis C₁₈ in Form der Alkalisalze und Alkalisalze der disproportionierten Abietinsäure — vorwiegend Harzsauresalze. Weiterhin können auch andere Emulgatoren oder Dispergatoren, wie Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, langkettige Paraffinsulfonate, die entsprechenden Alkoholsulfonate und Aryl-Alkylsulfonate allein oder im Gemisch auch mit den carboxylgruppenhaltigen Emulgatoren Verwendung finden

Synthetische Emulgatoren wie nichtionische Tenside sind ebenfalls allein oder im Gemisch mit den genannten Emulgatoren verwendbar. Als Molekulargewichtsregler werden zum Beispiel die bekannten langkettigen aliphatischen Mercaptane, wie beispielsweise tertiäres Dodecylmercaptan, eingesetzt

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, den technologischen und energetischen Aufwand für die Entmonomerisierung des Kautschuk-Latex zu senken bzw. bei Reaktionsumsätzen nahe 100% vollständig einzusparen, dadurch die mit hohem körperlichem Aufwand verbundenen Reinigungsoperationen der Produktionsanlagen auszuschließen, die Effektivität vorhandener Polymerisationskapazitäten zu erhöhen. Überraschenderweise können anforderungsgerechte gute anwendungstechnische Parameter der aus den Compounds bzw. Latexmischungen hergestellten Artikel gewährleistet werden, obwohl bekanntlich die Eigenschaften der Kautschukkomponente wegen des hohen Polymerisationsgrades absinken. Eine für den Fachmann interessante Erkenntnis ist die Tatsache, daß durch ein dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrunde liegendes und für die vorliegenden extrem hohen Umsätze geeignetes Molekulargewichtsregelungs-Regime das Ansteigen der Verzweigungs- und Vernetzungsanteile im Kautschuk verhindert werden kann, so daß die Compound-Eigenschaften des Synthesekautschuk/Polyvinylchlorid-Verschnittes keinesfalls negativ beeinflusst werden

Durch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichten hohen Umsätze kann der Feststoffgehalt des Kautschuk-Latex erhöht werden, dadurch wird der gewünschte Effekt einer besseren Stabilisierung des Compound-Latex gegenüber Abscheidungsbildung erzielt

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden

Ausführungsbeispiel

In einer kontinuierlichen Polymerisationsanlage werden 60 Gewichts-Teile Butadien und 40 Gewichts-Teile Acrylnitril unter Verwendung von für die Emulsionspolymerisation üblichen Emulgatoren, beispielsweise Alkalisalzen der Alkyl-naphthalinsulfonsäure, natürlichen Fettsäure- oder Harzsaureserfen, radikalliefernden Initiatoren, von denen 0,1 Gewichts-Teile zu Beginn der Reaktion vorgelegt und 0,3 Gewichts-Teile bei 60% Umsatz nachdosiert werden, einem kettenübertragend wirkenden Molekulargewichtsregler, von dessen Einsatzmenge von 1,4 Gewichts-Teilen 50% vorgelegt und 50% bei 50% Umsatz zudosiert werden, bei 35–40°C bis zu einem Umsatz von 98,5% polymerisiert. Dabei wird ein ausscheidungsfreier Latex erhalten

Der hergestellte Synthesekautschuk-Latex wird anschließend direkt mit einem durch Emulsionspolymerisation erzeugten PVC-Latex des Feststoffgehaltes 50,2% und eines K-Wertes von 68 im Verhältnis Butadien-Acrylnitril-Copolymerisat/PVC = 60/40 verschnitten, unter Elektrolyt-Zusatz im sauren Medium ausgefällt und getrocknet

Der nach diesem Verfahren hergestellte Compound entspricht in seinen anwendungstechnischen Parametern den für derartige Verschnitte vergleichbaren Werten

Bei der Herstellung der Kautschuk-Komponente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Produktionssteigerung von mindestens 20% in gleichen schon bestehenden Produktionsanlagen im Vergleich zum Stand der Technik (Endumsatz bei der Polymerisation 70–80%) erreicht