

Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461

(11)

0152 342

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum PatentgesetzInt.Cl.³

3(51) C 08 F 2/24

C 08 F 4/40

C 08 F 236/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 223 016

(22) 01.08.80

(44) 25.11.81

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU;DD;
 (72) STEFFERS, FRANS,DIPL.-CHEM.;ROTHENHAEUSSER, BERND,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
 (73) siehe (72)
 (74) DR.HARRY SCHLIEF, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIFUNKTIONELLEN BUTADIEN-COPOLYMERISAT-LATICES

57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Butadien-Copolymerisat-Latices durch Emulsionspolymerisation aethylenisch ungesaettigter oder konjugierter diolefinischer Monomere mit endstaendigen Vinylgruppen, gegebenenfalls in Kombination mit α,β -ungesaettigten Vinylidencarbonsaeuren oder deren funktionellen Derivaten,chargenweise oder kontinuierlich bei Temperaturen zwischen 0 und 90° C in Gegenwart von maximal 5%, berechnet auf Gesamtmonomergehalt, einer bifunktionellen Verbindung oder eines Gemisches von bifunktionellen Verbindungen als Emulgator, gegebenenfalls im Gemisch mit anionogenen und/oder nichtionogenen Emulgatoren. Durch die Anwendung solcher bifunktioneller oberflaechenaktiver Substanzen koennen sehr stabile Emulsionspolymerisate mit kleinen Teilchen hergestellt werden. Durch Veraenderung der pH-Werte kann der Charakter der Emulsion von nichtionogen bis anionogen veraendert werden und damit so fuer Traegerschichten mit polarem und nichtpolarem Charakter angepasst werden, wodurch eine optimale Haftung erreicht wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen
Butadien-Copolymerisat-Latices

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Butadien-Copolymerisat-Latices durch Emulsionspolymerisation, die als Bindemittel in Beschichtungsmassen für unterschiedliche Unterlagen infolge ihres bifunktionellen Charakters ausgezeichnet geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Butadien-Copolymerisat-Latices durch Emulsionspolymerisation ist vielfach beschrieben. Eine Weiterentwicklung der bekannten Kautschuk- oder Syntheselatices aus den 40er und 50er Jahren war der Einbau von Monomeren mit funktionellen Gruppen in das Polymermolekül, wie beispielsweise Carboxylgruppen. Auch solche Latices sind allgemein bekannt und in der US-Patentschrift 2 724 707 beschrieben.

Eine globale Beschreibung der Ausrüstung, Hilfsstoffe und der Bedeutung von Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation wird u. a. in Pulp & Paper Magazine of Canada, 70, No. 24, Seite 535 bis 544, December 19, 1969, gebracht.

Die Verwendung von Emulgatoren oder oberflächenaktiven Substanzen, auch Dispergiermittel genannt, bei der Emulsionspolymerisation ist sehr kritisch und beeinflusst viele Eigenschaften des Endprodukts, des Latex. So bestimmen Art und Menge des Emulgators, z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit, Teilchengröße, Stabilität und unter bestimmten Umständen auch das Molekulargewicht.

Abgesehen von einigen speziellen Latices mit kationogenen Emulgatoren, die insbesondere für die Verarbeitung in der Textilindustrie eingesetzt werden, werden alle bekannten kommerziellen Latices auf Basis von anionogenen oder nichtionogenen bzw. Mischungen dieser beiden Typen hergestellt.

Bifunktionelle Emulgatoren, gekennzeichnet durch eine säure- und basische Funktion in ihrer Struktur, sind schon einige Jahre bekannt, doch werden sie für die Emulsionspolymerisation noch nicht angewendet (P. Becker, Emulsions Theory and Practice, 2nd Ed., Reinhold Publ., S. 211).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, in nach bekannten Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellten Butadien-Copolymerlatices den Charakter der Emulsion durch einfache Einstellung des pH-Wertes von nichtionogen bis anionogen zu verändern, wobei der Latex in jedem pH-Bereich mechanisch stabil bleibt.

Als Bindemittel in Beschichtungsmassen sollen diese Latices so für Trägerschichten mit polarem und nichtpolarem Charakter angepaßt werden.

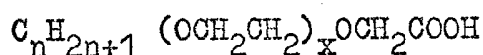
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Butadien-Copolymerisat-Latices zu entwickeln, wobei die obigen Anforderungen erfüllt sein sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß nach dem an sich bekannten Emulsionspolymerisationsverfahren äthylenisch ungesättigte oder konjugierte diolefinische Monomere mit endständigen Vinylgruppen, chargenweise oder kontinuierlich bei Temperaturen zwischen 0 und 90 °C, bevorzugt zwischen 50 und 90 °C, in Anwesenheit von einem oder mehreren bifunktionellen Emulgatoren in einer Menge bis 5 %, bezogen auf Gesamtmonomerengehalt, gegebenenfalls mit anionogenen, nichtionogenen oder deren Gemischen polymerisiert werden.

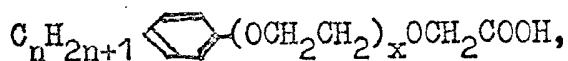
Die bifunktionellen Emulgatoren sind durch freie Carboxylgruppen gekennzeichnet, die auf Grund ihrer Struktur anionogen sind, sich jedoch in wäßriger Lösung wie nichtionogene verhalten. Durch einfaches Verschieben des pH-Wertes kann das Verhältnis nichtionogen $\rightarrow$ anionogen eingestellt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere Fettalkoholpolyglycoläthercarbonsäure geeignet, wie Lauryl-(poly-1-oxapropene)oxaethancarbonsäure. Diese Gruppe ist gekennzeichnet durch die allgemeine Formel



wobei x 2 bis 15 mol darstellt.

Eine andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Gruppe der bifunktionellen Emulgatoren sind Alkylphenolpolyglykoläthercarbonsäuren, wie z. B. Nonylphenolpolyglycoläthercarbonsäure; sie werden charakterisiert durch die allgemeine Formel



wobei x bevorzugt 4 bis 12 mol ist.

Als äthylenisch ungesättigte oder konjugierte diolefinische Monomere sind Butadien und Styrol bevorzugt. Das Styrol kann jedoch ganz oder zum Teil durch solche Monomere wie Vinyltoluol, Chlorstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylvinyläther, Halbsäurehexylmaleat, Dibutylmaleat, Vinylfuran, Natriumvinylsulfonat ersetzt werden.

Wie dem Fachmann bekannt ist, können zusätzlich auch geringe Mengen eines bifunktionellen, äthylenisch ungesättigten vernetzenden Monomeren eingesetzt werden. Dieses Monomer muß in der Lage sein, radikalisch zu polymerisieren, um so verschiedene Ketten des Polymeren kovalent miteinander zu verbinden. Beispiele für solche polyfunktionellen Monomeren sind Divinylbenzol, Polyäthylenglycoldimethacrylat und Methylenbisacrylamid.

Das bevorzugte Polymerisationsverfahren ist im wesentlichen eine durch freie Radikale katalysierte diskontinuierliche Polymerisation.

Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Initiators, vorzugsweise eines solchen durchgeführt, der als wärmeaktivierte Quelle für freie Radikale dient. Beispiele für solche Initiatoren sind Peressigsäure, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Perphosphate, Perborate und Percarbonate. Insbesondere werden Persulfate, wie beispielsweise Kalium-, Natrium- oder Ammoniumpersulfat, verwendet.

Auch können Redoxinitiator-Kombinationen eingesetzt werden. Hierbei ist das Persulfat die oxydierende Komponente und meistens ein Hydrosulfit die redu-

zierende Komponente. Anstelle der Hydrosulfite können auch wasserlösliche Bisulfite, Metabisulfite oder Thiosulfate, reduzierende Zucker oder Formaldehydsulfoxalat verwendet werden.

Die Redoxinitiator-Kombinationen können weiterhin durch polyvalente Metallionen in der niedrigeren Oxydationsstufe, z. B. Eisen (II) sulfat oder Kupfer (I) sulfat, aktiviert werden.

Neben den erfindungsgemäßen bifunktionellen Emulgatoren können die üblichen anionogenen Emulgatoren, z. B. Alkalisalze von langkettigen Alkylsulfonaten, Alkylarylsulfonaten oder langkettigen Alkylsulfaten verwendet werden. Salze von Alkylsulfaten, wie Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat oder die Alkalisalze der Sulfate von Gemischen gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole werden bevorzugt.

Zusätzlich können gegebenenfalls noch kleinere Mengen dem Fachmann bekannte übliche nichtionogene Emulgatoren verwendet werden.

Im Prinzip können alle in "Emulsion, Theory and Practice", Paul Becker, Reinhold Publishing Corporation, New York, 2nd Edition 1965, Seiten 212 bis 220 und 222 bis 225 genannten anionogenen und nichtionogenen Emulgatoren zusätzlich verwendet werden.

Es ist jedoch darauf zu achten, daß das Verhältnis zwischen den erfindungsgemäßen bifunktionellen Emulgatoren und den anderen Emulgatoren so gewählt wird, daß der bifunktionelle Charakter der Emulsion erhalten bleibt.

Ausführungsbeispiel

Die in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten physikalischen Daten wurden wie folgt ermittelt:

Mittlerer Teilchendurchmesser: d_{50} -Wert durch Lichtstreuung gemäß Makromol. Chem. 69 (1963) S. 213 und 220.

Mechanische Stabilität: In Anlehnung an DIN 53 567 wird eine Latexpolprobe, in der in DIN 53 567 angegebenen Apparatur beginnend bei 35 °C der Scherbeanspruchung einer mit 14.000 U/min $\pm$ 200 U/min rotierenden Scheibe ausgesetzt. Beurteilt wird die Bildung von Mikrokoagulat, bzw. von groben Ausscheidungen durch Filtration und Auswiegen nach 10-minütiger Scherbeanspruchung.

Alle in den Beispielen angeführten Teile sind Gewichtsteile, sofern nichts anderes vermerkt ist. Beispiel 1 dient dem Vergleich mit dem Stand der Technik.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

In einem 35-l-Polymerisationskessel wurde nach dem bekannten Redox-Verfahren ein Latex mit folgender Rezeptur hergestellt:

72,46 Teile Kondensat

1,3 Teile Natriumlaurylsulfat

0,51 Teile oxäthyliertes Nonylphenol mit 20 mol ÄO

0,024 Teile Dinatriumäthylendiamintetraacetat

0,58 Teile tert. Dodecylmercaptan

0,345 Teile Kaliumpersulfat

19,67 Teile Acrylnitril

2,0 Teile Methacrylsäure

33,83 Teile Butadien

0,25 Teile Natriummetabisulfit

0,05 Teile Eisen(II)-sulfat (5%ige Lösung)

Es wurde 24 Stunden bei ca. 30 °C polymerisiert.

Beispiel 2

Erfindungsgemäß wurde nach der gleichen Rezeptur wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit folgendem Emulgatorsystem:

0,3 Teile Natriumlaurylsulfat
 0,45 Teile oxäthyliertes Nonylphenol mit 20 mol ÄO
 0,95 Teile Nonylphenolpolyglycoläthercarbonsäure
 mit 7 mol ÄO.

Bestimmte physikalische Eigenschaften des erfindungsgemäß (Beispiel 2) und des nach dem bekannten Stand der Technik hergestellten Latex (Beispiel 1) sind zum Vergleich in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Latex Beispiel 1	Latex Beispiel 2
Gesamtfeststoffgehalt		
nach 24 Stunden %	38,4	41,5
Koagulat in %	3,1	0,018
pH nach der Polymerisation	3,6	3,4
mech. Stab. 10 min nach der Polymerisation	1,2 %	0
mittlerer Teilchendurchmesser	220 nm	130 nm
Viskosität mPa.s nach der Polymerisation	38	47
Viskosität nach pH-Ein- stellung auf 8,5	160	52

Beim Vergleich der beiden Latices sind die Vorzüge bei Anwendung der erfindungsgemäßen bifunktionellen Emulgatoren ersichtlich. Unter gleichen Polymerisations-

bedingungen wurde eine wesentlich höhere Ausbeute mit einem niedrigen Koagulatgehalt erreicht. Die mechanische Stabilität der beiden Latices ist trotz praktisch gleichem pH beim erfindungsgemäß hergestellten Latex hervorragend. Der mittlere Teilchendurchmesser des erfindungsgemäß hergestellten Latex ist mehr als 40 % kleiner, dennoch ist die Viskosität nach der Herstellung kaum höher. Dagegen ist die Viskosität nach der pH-Einstellung beim Latex aus Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß) über 300 % höher, während der erfindungsgemäß hergestellte Latex nur eine unwesentliche Steigerung der Viskosität von etwa 10 % aufweist. Dieses Phänomen ist nur dadurch erklärbar, daß der erfindungsgemäße Emulgator auch einen gleichmäßigen Einbau der Methacrylsäure in das Polymerisat fördert.

Beispiel 3

In einem 250-l-Autoklaven werden vorgelegt:

43 kg Kondensat

74 g Kaliumpersulfat

32 g Natriumlaurylsulfat

48 g Lauryl(poly-1-oxypropen)oxaethancarbonsäure
mit etwa 4,5 mol- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$

8 g Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure

16 g Natriumbicarbonat

Nach Evakuieren des Autoklaven werden weiter zugegeben:

3,2 kg Butadien

4,0 kg Styrol

400 g Acrylsäure

400 g Methacrylsäure

200 g Tetrachlorkohlenstoff.

Anschließend wird unter Rühren die Temperatur innerhalb von 2 Stunden auf 95 °C gesteigert und bei dieser Temperatur 30 Minuten lang gerührt. Dann werden innerhalb von 8 Stunden folgende zwei Zulaufe gleichmäßig zudosiert:

1. Monomerenzulauf aus 52,8 kg Butadien, 16,0 Kg Styrol, 2 kg Acrylsäure, 1,2 kg Methacrylsäure und 1,6 kg Tetrachlorkohlenstoff
2. wäßriger Zulauf aus 29 kg Kondensat und 725 g Kaliumpersulfat.

Die Innentemperatur des Autoklaven wird während des Zulaufs und noch weitere 2 Stunden danach auf 95 °C gehalten. Danach wird eine Lösung von 75 g Kaliumpersulfat in 1,5 kg Kondensat zugegeben und weitere 4 Stunden nachreagiert.

Der Latex weist folgende Eigenschaften auf:

Gesamtfeststoffgehalt:	52,3 %
pH nach Polymerisation:	4,2
Viskosität nach Polymerisation:	54 mPa.s
mech. Stabilität:	nach 10 Minuten keine Koagulatbildung

mittlerer Teilchendurchmesser:

155 nm

Viskosität bei pH 8,5:

58 mPa.s

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Butadien-Copolymerisat-Latices durch Emulsionspolymerisation von äthylenisch ungesättigten oder konjugierten diolefinischen Monomeren mit endständigen Vinylgruppen, wie z. B. Butadien, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, gegebenenfalls zusammen mit α , β -ungesättigten Vinylidencarbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder deren funktionellen Derivaten, chargenweise oder kontinuierlich bei Temperaturen zwischen 0 und 90 °C, bevorzugt zwischen 50 und 90 °C, in Gegenwart von Emulgatoren und Initiatoren, vorzugsweise Redox-Initiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Emulgator ein oder mehrere bifunktionelle Emulgatoren in einer Menge bis 5 %, bezogen auf Gesamtmonomerengehalt, gegebenenfalls zusammen mit anionogenen oder nichtionogenen, einzeln oder im Gemisch, verwendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die bifunktionellen Emulgatoren Carboxylgruppen im Molekül enthalten, wie z. B. Fettalkohol-Polyglycoläthercarbonsäuren oder Alkylphenol-Polyglycoläthercarbonsäuren.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß zusätzlich geringe Mengen eines bifunktionellen, äthylenisch ungesättigten, vernetzenden und radikalisch polymerisierenden Monomeren, wie z. B. Divinylbenzol, Polyäthylenglycoldimethacrylat oder Methylenbisacrylamid, eingesetzt werden.