



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

209 357

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F212/08

C 08 F236/06

C 08 F279/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F/ 2320 990

(22) 27.07.81

(45) 25.04.84

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;
(72) THIELE, KLAUS,DR. DIPL.-CHEM.;WULFF, DIRK,DR. DIPL.-CHEM.;GERECKE, JOCHEN,DR. DIPL.-CHEM.;
WINTZER, RUTH,DIPL.-CHEM.;DD;
ROSSOW, UWE,DIPL.-ING.;HOFMANN, TATJANA,DIPL.-CHEM.;MUNKELT, HILDEGARD,DIPL.-CHEM.;
LOEFFLER, DAGMAR,DIPL.-CHEM.;DD;
STRICKER, JOERG,DR. DIPL.-CHEM.;BERTRAM, MATHIAS,DIPL.-CHEM.;GLANZ, GABRIELE,DIPL.-CHEM.;
BELGER, GOTTFRIED,DIPL.-CHEM.;DD;
ROEDICKER, BERND,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) HENKE, GERHARD KOMB. VEB CHEMISCHE WERKE BUNA 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHSTYRENHALTIGER KAUSCHUKE

(57) Hochstyrenhaltige Kautschuke werden dadurch erhalten, indem Styren auf Latices von SBR der Zusammensetzung 25 bis 50 Masse-% Styren-/75 bis 50 Masse-% Butadieneinheiten unter Verwendung öllöslicher Initiatorkombinationen, bestehend aus einer Diazoverbindung und einem Diacylperoxid und/oder Dialkylperoxidicarbonat, in einer Konzentration zwischen 1,5 und 5 Masse-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des vorgelegten SBR, bis auf einen Gesamtstyrengehalt im Pffropfpolymerprodukt von 50 bis 70 Masse-% in der Monomer-Polymer-Gelphase gepfropft wird. Die in pulveriger oder feinflockiger Form erhaltenen hochstyrenhaltigen Kautschuke neigen weder zur Verklebung noch zur Verklumpung und besitzen ein günstiges Festigkeits-Elastizitäts-Härte-Niveau und eignen sich auf Grund ihres guten Verarbeitungsverhaltens für die Herstellung von sowohl harten kompakten als auch spezifisch leichten, getriebenen Schuhsohlen sowie anderen anspruchsvollen Elastmaterialien.

1

232099 0

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung hochstyrenhaltiger Kautschuke

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochstyrenhaltiger Kautschuke der Bruttozusammensetzung 50 bis 70 Masse-% Polystyren (PS)/50 bis 30 Masse-% Polybutadien (PB) durch Pfropfung von Styren auf Latices von Styren-Butadien-Kautschuken (SBR) der Zusammensetzung 25 bis 50 Masse-% Styren-/75 bis 50 Masse-% Butadieneinheiten unter Aufrechterhaltung einer Monomer-Polymer-Gelphase sowie den Einsatz der hochstyrenhaltigen gepfropften Kautschuke in mikrozellularen Sohlenmischungen und analogen Kautschukeinsatzsektoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch Emulsionscopolymerisation von Styren-Butadien-Mischungen werden Kautschuklatices unterschiedlicher Zusammensetzung - im allgemeinen zwischen 20 und 50 Masse-% Styren - erhalten (R. Houwink, "Chemie und Technologie der Kunststoffe", 3. Auflage, Bd. II, Leipzig 1956, Akadem. Verlagsgesellschaft GEEST & PORTIG K.-G., S. 159-169, 173-179).

Bei Polymerisationstemperaturen zwischen 313 und 333 K werden die sogenannten Warmkautschuke hergestellt, die - wenn nicht besonders hohe Festigkeiten und Elastizitäten gefordert sind - für zahlreiche Gummiartikel, einschließlich als Bestandteil mikroporöser Schuhsohlenmaterialien, eingesetzt werden.

Bei tieferen Temperaturen (273 - 283 K) werden unter Verwendung von Redoxinitiatoren die sogenannten Kaltkautschuke mit einem gegenüber den Warmkautschuken gleichmäßigeren makromolekularen Aufbau erzeugt, wodurch die Vulkanisate höhere Festigkeits- und Elastizitätswerte sowie ein günstigeres Abriebsverhalten aufweisen.

Zur Herstellung von hochstyrenhaltigen SBR-Kautschuken (> 50 Masse-% Styren), die besonders für die thermoelastoplastische Verarbeitung gute Voraussetzungen aufweisen, ist die übliche Emulsionspolymerisationstechnologie nicht geeignet.

Hochstyrenhaltige Kautschuke werden deshalb neben der Möglichkeit, Latexkomponenten mit sehr hohem Styrengehalt niederstyrenhaltigen SBR-Latices hinzuzusetzen, besonders durch anionische Blockcopolymerisations- oder Pfropfcopolymerisationsverfahren hergestellt.

Die mittels Blockcopolymerisation erzeugten Styren-Butadien-Mischpolymeren werden bekanntlich wie Thermoplaste

verarbeitet, besitzen aber die Grundeigenschaften von Elastomeren ohne die sonst erforderliche Vulkanisation (US-PS 3 906 057, 3 906 058, 3 907 929, 3 907 931; K. van Henten, GAK 5 [1973], 387; S. L. Aggarwal, Polymer 17 [1976], 938; H. G. Elias, Kunststoffe 66 [1976] 10, 641).

Der Nachteil der anionischen Blockcopolymerisation besteht in dem gegenüber freien radikalischen Polymerisationsreaktionen höheren technischen und ökonomischen Aufwand.

Durch Pfropfung von Styren und besonders styrenhaltigen Monomergemischen in der Monomer/Polymer (Kautschuk)-Gelpase (DD-WP 136 971/ werden hochstyrenhaltige SBR-Zusammensetzungen, die als Schlagzähmodifikatoren für PS eingesetzt werden können, hergestellt. Jedoch gestattet ihr Festigkeits (Härte)-Dehnungs-Verhältnis nur einen begrenzten Einsatz auf dem Kautschuksektor.

Auch die bekannten kommerziell genutzten Pfropfpolymerisationsverfahren (Suspensions-, Emulsions-, Massetechnologien) sind weniger auf die Herstellung von modifizierten SBR-Zusammensetzungen für den Kautschuksektor ausgerichtet (hochstyrenhaltiger Kautschuk mit hoher Elastizität und Festigkeit) als vielmehr auf die Erzeugung (hoch)schlagfester Styrenpolymerer bzw. Schlagzähmodifikatoren für PS (DD-WP 85 180, US-PS 3 876 731; DE-OS 1 900 979, 2 506 311, B. W. Bender, J. Appl. Polym. Sci. 9 [1965], 2887, G. E. Molau u. H. Keskkula, J. Polym. Sci., Part A-1 4 [1966], 1595).

Die bekannten Verfahren der Pfropfpolymerisation von Styren auf SBR-Kautschuke sind nicht geeignet für die Herstellung von Kautschuken mit hoher Elastizität und Dehnung bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit und Härte.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch Modifizierung von SBR hochstyrenhaltige Kautschuke herzustellen, die neben einer ausreichenden Festigkeit und Härte eine hohe Elastizität und Steifigkeit sowie eine pulverige bzw. feinflockige Konsistenz (keine Neigung zur Verklumpung) und somit insgesamt ein verbessertes Verarbeitungsverhalten, beispielsweise bei Verwendung in mikrozellularen Schuhsohlenmischungen, aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hochstyrenhaltiger Kautschuke der Bruttoszusammensetzung 50 bis 70 Masse-% PS/50 bis 30 Masse-% PB durch Pfropfung von Styren auf Latices von SBR der Zusammensetzung 25 bis 50 Masse-% Styren-/75 bis 50 Masse-% Butadieneinheiten unter Gelphasenpolymerisationsbedingungen und Verwendung bekannter Polymerisationshilfsstoffe (Initiatoren, Emulgatoren) und Stabilisatoren zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem die Pfropfpolymerisation unter Verwendung von 1,5 bis 5,0 Masse-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des vorgelegten SBR-Latex, einer Mischung bekannter öllöslicher Initiatoren, bestehend aus einer Diazoverbindung und einem Diacylperoxid und/oder einem Dialkylperoxidicarbonat, durchgeführt wird.

Der Gesamtstyrengehalt des Pfropfpolymerproduktes setzt sich aus dem PS-Anteil im vorgelegten SBR und aufpolymerisierten PS-Anteil zusammen.

Durch die Verwendung der Initiatorkombinationen, wie z. B. Mischungen aus 2,2'-Azo-bis[isobutyronitril], Diisopropylperoxidicarbonat und/oder Dibenzoylperoxid, werden neben einem hohen Zähigkeits-Festigkeits-Härteniveau des Kautschuks weitere anwendungs- und verarbeitungstechnisch anspruchsvolle Kennwerte, wie niedrige Styrenmonomer-Restgehalte im Pfropfpolymerisationsprodukt sowie ein gutes Schrumpf- und Walzverhalten, erreicht.

Ausführungsbeispiel

In einem mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten, sauerstofffrei gespülten Reaktionsgefäß werden 100 Masseteile (MT) eines wäßrigen SBR-Latex, der durch die bekannte Emulsionscopolymerisation in einer Polymerzusammensetzung 27 Masse-% PS/73 Masse-% PB unter Verwendung eines Alkylarylsulfonates im Gemisch mit Fettsäureseife als Emulgator und $K_2S_2O_8$ als Initiator bei 323 K mit einem Feststoffgehalt von 34 Masse-% erhalten worden ist und außerdem 0,3 MT 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresen als Antioxydants enthält, zusammen mit 0,51 MT Dibenzoylperoxid, 0,25 MT Diisopropylperoxidicarbonat und 0,51 MT 2,2'-Azo-bis[isobutyronitril] vorgelegt.

Im Anschluß werden 28 MT Styren dispergiert und bei einer Polymerisationstemperatur (T_{pm}) von 353 K bis zu einem Massezuwachs (MZ) von 0,75 (Erhöhung des SBR-Feststoffgehaltes um 75 Masse-% durch aufpolymerisiertes Styren) polymerisiert.

Die Aufarbeitung des mit einem Styren-Restgehalt $< 0,5$ Masse-% erhaltenen Latex erfolgt durch Koagulation mittels $MgCl_2$ /Essigsäurezusatz, Abtrennung aus dem Fällbad und Ofentrocknung bei 323 K.

Der auf diese Weise erhaltene modifizierte SBR mit einem PS-Gesamtanteil (Styrenanteil des vorgelegten SBR plus

aufpolymerisierter Styrenanteil) von 58,2 Masse-% weist nachfolgende Kennwerte auf.

Unvulkanisiertes Rohmaterial:

Defohärte	DH	(TGL 14374)	14050
Defoelastizität	DE	(TGL 14374)	54
Zugfestigkeit	[MPa]	(TGL 14366)	9,1
Bruchdehnung	[%]	(TGL 14366)	530
Modul 300 (Span- nungswert bei 300 % Dehnung)	[MPa]	(TGL 14366)	6,0
Stoßelastizität	[%]	(TGL 24415)	35
Härte (Shore A)		(TGL 14365)	80

Ungefüllte Mischung nach TGL 31801:

Kalanderschrumpfung nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur	[%]	2,0
--	-----	-----

nach Vulkanisation bei 423 K/30 min:

Zugfestigkeit	[MPa]	15,2
Bruchdehnung	[%]	390
Modul 300	[MPa]	11,9
Stoßelastizität	[%]	40
Härte (Shore A)		85

Auf Grund der aufgeführten Eigenschaften ist der thermoplastisch verarbeitbare hochstyrenhaltige SBR sehr gut über die entsprechenden Schuhsohlenmischungen für die Herstellung von harten kompakten Schuhsohlen sowie spezifisch leichten, getriebenen Besohlungsmaterialien geeignet.

Unter Variation der Rohstoffe (Zusammensetzung und Kennwerte des eingesetzten SBR-Kautschukes, Mengen an zu pflöpfendem Styren) sowie der Polymerisationsbedingungen (Initiatorart und -konzentration, T_{pm}) und des technolo-

gischen Polymerisationsregimes hinsichtlich einmaliger Monomerzugabe bzw. Monomernachdosierung für $MZ > 1$ werden die in Tabelle 1 aufgeführten Pfropfpolymerprodukte hergestellt.

In Tabelle 2 sind die physikalischen und anwendungstechnischen Kennwerte des erhaltenen hochstyrenhaltigen (modifizierten) SBR (Rohkautschuk) und der nach TGL 31801 hergestellten Kautschukmischung (Vulkanisation bei 423 K/ 30 min) angegeben.

Als Initiatoren sind eingesetzt worden:

Dibenzoylperoxid	BPO
Dilauroylperoxid	LPO
Diisopropylperoxidicarbonat	IPP
Dicetylperoxidicarbonat	DCP
2,2'-Azo-bis[isobutyronitril]	AIBN
2,2'-Azo-bis[2,4-dimethylvaleronitril]	AVN

Tabelle 1: Herstellung der Styren/SBR-Pfropfpolymerprodukte

8

Nr.	SBR-Vorlage S/B-Zusammen- setzung	Initiator [%] bezogen auf SBR-Feststoff	T _{Pm} [K]	Pfropfpolymerprodukt	
				MZ	PS-Gesamtanteil [%]
1	27 S/73 B	1,5 BP0/0,75 IPP 1,5 AIBN	353	0,75	58,2
2	27 S/73 B	1,5 BP0/0,75 IPP 1,5 AIBN	333/ 353	0,45	49,6
3	27 S/73 B	1,5 BP0/0,75 IPP 1,5 AIBN	353	0,826	60,0
4	27 S/73 B	1,5 DCP 1,5 AIBN	358	1,016	64,0
5	27 S/73 B	1,0 BP0/0,5 IPP 1,0 AVN	343	0,6	54,4
6	27 S/73 B	1,5 LP0/0,75 IPP 1,5 AIBN	353	0,70	57,0
7	50 S/50 B	1,5 BP0/0,75 IPP 1,5 AIBN	353	0,50	66,6

232099 0

9

Tabelle 2: Bestimmung wichtiger mechanischer Kautschuk-Parameter

Nr. des Ppropf- polymeren	DH/DE	Zugfestig- keit [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Modul 300 [MPa]	Stoßelasti- zität [%]	Härte (Shore A)
Rohkautschuk						
1	14050/54	9,1	530	6,0	35	80
2	11550/53	9,7	755	4,1	43	62
3	17050/42	10,8	355	6,9	39	90
4	17550/18	14,1	125	7,8	40	96
5	12050/55	9,3	560	4,8	37	71
6	12550/53	8,6	480	4,2	35	68
7	8050 /56	11,5	530	5,1	9	62
Mischung (TGL 31801)						
1		15,2	390	11,9	40	85
2		14,4	380	11,2	44	72
3		15,6	265	12,6	36	92
4		18,3	90	14,5	23	98
5		15,5	415	10,0	8	65

232099 0

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung hochstyrenhaltiger Kautschuke der Bruttozusammensetzung 50 bis 70 Masse-% Polystyren/ 50 bis 30 Masse-% Polybutadien durch Pfropfung von Styren auf Latices von SBR der Zusammensetzung 25 bis 50 Masse-% Styren-/75 bis 50 Masse-% Butadieneinheiten unter Aufrechterhaltung einer Monomer-Polymer-Gelphase, gekennzeichnet dadurch, daß die Pfropfpolymerisation unter Verwendung von 1,5 bis 5,0 Masse-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des vorgelegten SBR-Latex, einer Mischung bekannter öllöslicher Initiatoren, bestehend aus einer Diazoverbindung und einem Diacylperoxid und/ oder einem Dialkylperoxidicarbonat, durchgeführt wird.