

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2010 (22.04.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/043664 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C08C 19/20* (2006.01)    *C08L 19/00* (2006.01)  
*C08C 19/44* (2006.01)    *B60C 1/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/063451
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
15. Oktober 2009 (15.10.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2008 052 057.8  
16. Oktober 2008 (16.10.2008) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** STEINHAUSER, Norbert [DE/DE]; Grabenstr. 21, 40789 Monheim (DE).  
GROSS, Thomas [DE/DE]; Holunderweg 12, 42489 Wülfrath (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** LANXESS DEUTSCHLAND GMBH; 51369 Leverkusen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/043664 A1

(54) **Title:** FUNCTIONALIZED DIENE RUBBERS

(54) **Bezeichnung :** FUNKTIONALISIERTE DIENKAUTSCHUKE

(57) **Abstract:** The present invention relates to functionalized diene rubbers and to the manufacture thereof, to rubber mixtures containing said functionalized diene rubbers and to the use thereof for producing vulcanized rubber precursors used for the production of high-strength rubber molded members in particular. What is especially preferred is the use in the manufacture of tires that exhibit an especially low rolling resistance, an especially high wet slipping resistance and high wear resistance.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte Dienkautschuke und deren Herstellung, Kautschukmischungen, enthaltend diese funktionalisierten Dienkautschuke sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, die insbesondere zur Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern dienen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz bei der Herstellung von Reifen, die einen besonders geringen Rollwiderstand, eine besonders hohe Nassrutschfestigkeit und Abriebbeständigkeit aufweisen.

## Funktionalisierte Dienkautschuke

Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte Dienkautschuke und deren Herstellung, Kautschukmischungen, enthaltend diese funktionalisierten Dienkautschuke sowie deren  
5 Verwendung zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, die insbesondere zur Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern dienen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz bei der Herstellung von Reifen, die einen besonders geringen Rollwiderstand, eine besonders hohe Nassrutschfestigkeit und Abriebbeständigkeit aufweisen.

Bei Reifen wird als eine wichtige Eigenschaft eine gute Haftung auf trockener und nasser  
10 Oberfläche angestrebt. Dabei ist es sehr schwer, die Rutschfestigkeit eines Reifens zu verbessern, ohne gleichzeitig den Rollwiderstand und den Abrieb zu erhöhen. Ein niedriger Rollwiderstand ist für einen niedrigen Kraftstoffverbrauch von Bedeutung, und eine hohe Abriebbeständigkeit ist der entscheidende Faktor für eine hohe Lebensdauer des Reifens.

Nassrutschfestigkeit, Rollwiderstand und Abriebbeständigkeit eines Reifens hängen zum großen  
15 Teil von den dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Kautschuke ab, die zum Bau des Reifens verwendet werden. Zur Erniedrigung des Rollwiderstands werden für die Reifenlauffläche Kautschuke mit einer hohen Rückprallelastizität eingesetzt. Andererseits sind zur Verbesserung der Nassrutschfestigkeit Kautschuke mit einem hohen Dämpfungsfaktor von Vorteil. Um diese gegensätzlichen dynamisch-mechanischen Eigenschaften auszugleichen, werden Mischungen aus  
20 verschiedenen Kautschuken in der Lauffläche eingesetzt. Für gewöhnlich werden Mischungen aus einem oder mehreren Kautschuken mit einer relativ hohen Glasübergangstemperatur, wie Styrol-Butadien-Kautschuk, und einem oder mehreren Kautschuken mit relativ niedriger Glasübergangstemperatur, wie Polybutadien mit einem geringen Vinylgehalt, verwendet.

Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien  
25 und Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuke, besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glasübergangstemperatur und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Nassrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So  
30 beschreibt US-A 5 227 425 die Herstellung von Reifenlaufflächen aus einem Lösungs-SBR und Kieselsäure (Silica). Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur Endgruppenmodifizierung entwickelt worden, zum Beispiel wie in EP-A 334 042 beschrieben mit Dimethylaminopropylacrylamid oder wie in EP-A 447 066 beschrieben mit Silylethern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil der Endgruppen jedoch gering, und

diese können daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Copolymere aus Dien und funktionalisierten vinylaromatischen Monomeren sind in US 2005/0 256 284 A1 beschrieben. Der Nachteil dieser mittels anionischer Polymerisation hergestellten Copolymere liegt in der aufwändigen Synthese der funktionalisierten vinylaromatischen Monomere und der starken Einschränkung bei der Auswahl der funktionellen Gruppen, da nur solche funktionellen Gruppen zum Einsatz kommen können, die bei der anionischen Polymerisation keine Reaktion mit dem Initiator eingehen. Insbesondere solche funktionellen Gruppen, die Wasserstoffatome aufweisen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähig sind und damit in der Kautschukmischung besonders vorteilhafte Wechselwirkungen mit polaren Gruppen an der Oberfläche des zugesetzten Füllstoffes, wie Ruß oder Silica, auszubilden vermögen, können nicht eingesetzt werden.

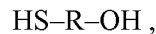
Aufgrund der vorgenannten Einschränkungen ist es daher eher bevorzugt, das Polymerrückgrat in einer der Polymerisation nachgeschalteten Reaktion zu funktionalisieren. Auf diese Weise ist es möglich, einen höheren Funktionalisierungsgrad zu erreichen als mit einer Endgruppenmodifizierung. Zudem können funktionelle Gruppen eingeführt werden, die Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden vermögen, wie Hydroxy-Gruppen. Solche funktionellen Gruppen bilden besonders vorteilhafte Wechselwirkungen mit den polaren Gruppen an der Oberfläche des zugesetzten Füllstoffes.

Literaturbekannt sind hier hydroxyfunktionelle Dienkautschuke, bei denen die Anbindung des hydroxygruppenhaltigen Funktionalisierungsreagenzes an das Polymerrückgrat über eine Schwefelbrücke erfolgt. Beispielsweise wird in EP 0974616 A1 oder auch in DE 2653144 A1 die Polymerisation und anschließende Umsetzung mit Hydroxymercaptanen und/oder hydroxygruppenhaltigen Mercaptocarbonsäureestern in Lösung durchgeführt. Die in den Beispielen besonders herausgestellten difunktionellen (eine OH- und eine SH-Funktionalität) Hydroxymercaptane weisen den Nachteil einer hohen Flüchtigkeit auf, so dass es zu Geruchsbelästigungen während der Aufarbeitung kommt. Dies soll gemäß EP 0464 478 A1 dadurch vermieden werden, dass längerkettige difunktionelle Hydroxymercaptane verwendet werden. Allerdings erfolgt die Umsetzung nicht mehr in Lösung, sondern im Feststoffkautschuk, was eine aufwändige Knetprozedur erfordert. Zudem werden nur Hydroxymercaptane mit sekundären Hydroxy-Gruppen eingesetzt, die in Bezug auf die Wechselwirkung mit dem später zugefügten Füllstoff im Compound weniger wirksam sind.

Es bestand daher die Aufgabe, funktionalisierte Dienkautschuke bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik, wie hohe Flüchtigkeit des Funktionalisierungsreagenzes, aufwändige Herstellung im Festkautschuk und schlechte Wechselwirkung zum Füllstoff nicht aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen funktionalisierten Dienkautschuke, hergestellt mit einem Funktionalisierungsreagenz bestehend aus einer Mercapto- und 2 Hydroxyfunktionalitäten (Trifunktionalität) die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neue funktionalisierte Dienkautschuke, erhältlich durch die Polymerisation von Dienen und gegebenenfalls vinylaromatischen Monomeren in einem Lösungsmittel und anschließender Umsetzung mit Hydroxymercaptanen der Formel:



worin

- 10 R für eine lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>-Alkylen- oder -Alkenylen- oder eine Arylgruppe steht, die mit einer weiteren Hydroxy-Gruppe substituiert ist, und gegebenenfalls durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann und gegebenenfalls Arylsubstituenten aufweist.

- 15 Die erfindungsgemäßen Dienkautschuke weisen vorzugsweise mittlere Molgewichte (Zahlenmittel) von 50 000 bis 2 000 000 g/mol, bevorzugt 100 000 bis 1 000 000 g/mol sowie Mooney-Viskositäten ML 1+4 (100°C) von 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150 Mooney-Einheiten auf.

Als Diene sind 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1,3-Butadien und/oder 1,3-Hexadien bevorzugt. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und/oder Isopren eingesetzt.

- 20 Als vinylaromatische Monomere, die für die Polymerisation eingesetzt werden können, seien beispielsweise genannt Styrol, o-, m- und/oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, α-Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol und/oder Divinylnaphthalin. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Dien 1,3-Butadien und das vinylaromatische Monomer Styrol.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die funktionalisierten Dienkautschuke einen Gehalt an einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren von 0 bis 60 Gewichts-%, vorzugsweise 15 bis 45 Gewichts-%, und einen Gehalt an Dienen von 40 bis 100 Gewichts-%, vorzugsweise 55 bis 85 Gewichts-% auf, wobei der Gehalt an 1,2-gebundenen Dienen (Vinylgehalt) in den Dienen 0,5 bis 95 Gewichts-%, vorzugsweise 10 bis 85 Gewichts-% beträgt, sich die Summe aus einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren und Dienen zu 100 % addiert, und dieser Kautschuk 0,02 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteile an

chemisch gebundenem Hydroxymercaptan, bezogen auf 100 Gewichtsteile Dienkautschuk, aufweist.

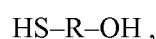
Bevorzugte Hydroxymercaptane sind 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 2-Mercaptopropan-1,3-diol, 3-Mercapto-2-methylpropan-1,2-diol, 2-Mercapto-2-methylpropan-1,3-diol, 4-Mercapto-1,2-diol, 4-Mercapto-1,3-diol, 2-Mercapto-2-methylpropan-1,3-diol, 5-Mercaptopentan-1,2-diol, 5-Mercaptopentan-1,3-diol, 4-Mercapto-3-methylbutan-1,2-diol, 4-Mercapto-3-methylbutan-1,3-diol, 3-Mercaptocyclopentan-1,2-diol, 2-Mercaptocyclopentan-1,3-diol, 4-Mercaptocyclopentan-1,2-diol, 4-Mercaptocyclopentan-1,3-diol, 2-Mercapto-4-cyclopenten-1,3-diol, 3-Mercapto-4-cyclopenten-1,2-diol, 3-Mercaptocyclohexan-1,2-diol, 4-Mercaptocyclohexan-1,2-diol, 4-Mercaptocyclohexan-1,3-diol, 5-Mercaptocyclohexan-1,3-diol, 2-Mercaptocyclohexan-1,4-diol, 2,5-Dihydroxythiophenol, 2,6-Dihydroxythiophenol, 2,4-Dihydroxythiophenol, 3,5-Dihydroxythiophenol, 2,3-Dihydroxythiophenol, 3,4-Dihydroxythiophenol. Besonders bevorzugt ist 3-Mercaptopropan-1,2-diol.

Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Dienkautschuke mit einer Polymerkette aus Wiederholungseinheiten auf Basis mindestens eines der vorgenannten Diene und optional einem oder mehreren der vorgenannten vinylaromatischen Monomeren weisen demnach entlang der Polymerkette funktionelle Gruppen der Formel -S-R-OH auf, wobei R die vorgenannte Bedeutung hat.

Lösungsmittel für die Funktionalisierungsreaktion im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische. Besonders bevorzugt sind inerte aprotische Lösungsmittel, wie z.B. paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie isomere Pentane, Hexane, Heptane, Octane, Decane, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan oder 1,4-Dimethylcyclohexan oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Diethylbenzol oder Propylbenzol. Bevorzugt sind Cyclohexan und n-Hexan. Ebenfalls möglich ist die Abmischung mit polaren Lösungsmitteln.

Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 100 bis 1000 g, bevorzugt 200 bis 700 g, bezogen auf 100 g der gesamten Menge an eingesetztem Kautschuk.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke, wonach die Diene und gegebenenfalls vinylaromatische Monomere in einem Lösungsmittel polymerisiert und anschließend mit mindestens einem Hydroxymercaptan der Formel:



worin

R für eine lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>-Alkylen- oder -Alkenylen- oder Arylgruppe steht, die mit einer weiteren Hydroxy-Gruppen substituiert ist und gegebenenfalls durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann und gegebenenfalls Arylsubstituenten aufweist, bei Temperaturen von 50 bis 180°C in Gegenwart von Radikalstartern umgesetzt werden.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt bevorzugt durch anionische Lösungspolymerisation oder durch Polymerisation mittels Koordinationskatalysatoren. Unter Koordinationskatalysatoren sind in diesem Zusammenhang Ziegler-Natta-Katalysatoren oder monometallische Katalysatorsysteme zu verstehen. Bevorzugte Koordinationskatalysatoren sind solche auf Basis Ni, Co, Ti, Nd, V, Cr oder  
10 Fe.

Initiatoren für die anionische Lösungspolymerisation sind solche auf Alkali- oder Erdalkalimetallbasis, wie z.B. n-Butyllithium. Zusätzlich können die bekannten Randomizer und Kontrollagenzien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden, wie z.B. Kalium-tert.-amylat, Natrium-tert.-amylat und tert.-Butoxyethoxyethan. Derartige Lösungspolymerisationen sind bekannt  
15 und z.B. in I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier 1989, Seiten 113 – 131, sowie in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), Seiten 53-108 beschrieben.

Als Lösungsmittel wird vorzugsweise das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch eingesetzt, das dem bereits zuvor beschriebenen Lösungsmittel für die Funktionalisierung entspricht.

20 Die Menge an Lösungsmittel beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise 100 bis 1000 g, bevorzugt 200 bis 700 g, bezogen auf 100 g der gesamten Menge an eingesetztem Monomer. Es ist aber auch möglich, die eingesetzten Monomere in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu polymerisieren.

Die Polymerisationstemperatur kann in weiten Bereichen schwanken und liegt im Allgemeinen im  
25 Bereich von 0°C bis 200°C, bevorzugt bei 40°C bis 130°C. Die Reaktionszeit schwankt ebenfalls in breiten Bereichen von einigen Minuten bis zu einigen Stunden. Üblicherweise wird die Polymerisation innerhalb einer Zeitspanne von etwa 30 Minuten bis zu 8 Stunden, bevorzugt 1 bis 4 Stunden, durchgeführt. Sie kann sowohl bei Normaldruck als auch bei erhöhtem Druck (1 bis 10 bar) durchgeführt werden.

30 Im allgemeinen führt man die Reaktion mit den Hydroxymercaptanen bei Temperaturen von 50 bis 180°C, vorzugsweise bei 70 bis 130°C, in Gegenwart von Radikalstartern durch.

Radikalstarter im Sinne der Erfindung sind z.B. Peroxide, insbesondere Acylperoxide, wie Dilauroylperoxid und Dibenzoylperoxid, und Ketalperoxide, wie 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-

trimethylcyclohexan, ferner Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril, Benzpinakolsilylether oder man führt die Reaktion in Gegenwart von Photoinitiatoren und sichtbarem oder UV-Licht durch.

Die Menge an einzusetzenden Hydroxymercaptanen richtet sich nach dem gewünschten Gehalt an gebundenen Hydroxygruppen in dem erfindungsgemäßen Dienkautschuk. Sie beträgt vorzugsweise  
5 0,1 bis 5 g an Hydroxymercaptan bezogen auf 100 g Dienkautschuk.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zudem Kautschukmischungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Dienkautschuke und zusätzlich 10 bis 500 Gewichtsteile Füllstoff, bezogen auf 100 Gewichtsteile Dienkautschuk.

Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen alle bekannten in der  
10 Kautschukindustrie verwendeten Füllstoffe in Betracht. Diese umfassen sowohl aktive als auch inaktive Füllstoffe.

Beispielhaft zu erwähnen sind:

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder  
15 Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5-1000, vorzugsweise 20-400 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10-400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-Oxiden vorliegen;
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder  
20 Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20-400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 10-400 nm;
- natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren;
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglasskugeln;
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;
- 25 - Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
- Ruße, die nach dem Flammruß-, Channel-, Furnace-, Gasruß-, Thermal-, Acetylenruß- oder Lichtbogenverfahren hergestellt wurden und BET-Oberflächen von 9 – 200 m<sup>2</sup>/g besitzen, z.B. Super Abrasion Furnace (SAF)-, Intermediate SAF-, Intermediate SAF Low Structure (ISAF-LS)-, Intermediate SAF High Modulus (ISAF-HM)-, Intermediate SAF Low  
30 Modulus (ISAF-LM)-, Intermediate SAF High Structure- (ISAF-HS)-, Conductive Furnace-

- (CF)-, Super Conductive Furnace (SCF)-, High Abrasion Furnace (HAF)-, High Abrasion Furnace Low Structure (HAF-LS)-, HAF-HS-, Fine Furnace High Structure (FF-HS)-, Semi Reinforcing Furnace (SRF)-, Extra Conductive Furnace (XCF)-, Fast Extruding Furnace (FEF)-, Fast Extruding Furnace Low Structure (FEF-LS)-, Fast Extruding Furnace High Structure (FEF-HS)-, General Purpose Furnace (GPF)-, GPF-HS-, All Purpose Furnace (APF)-, SRF-LS-, SRF-LM-, SRF-HS-, SRF-HM- und Medium Thermal (MT)-Ruße bzw. nach der ASTM- Klassifizierung die Typen N110-, N219-, N220-, N231-, N234-, N242-, N294-, N326-, N327-, N330-, N332-, N339-, N347-, N351-, N356-, N358-, N375-, N472-, N539-, N550-, N568-, N650-, N660-, N754-, N762-, N765-, N774-, N787- und N990-Ruße.
- 5
- 10
- Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien-Styrol-Copolymere, Butadien-Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.

Bevorzugt werden als Füllstoffe hochdisperse Kieselsäuren und/oder Ruße eingesetzt.

- Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschuke als weitere Bestandteile als Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,05:1 bis 20:1, bevorzugt 0,1:1 bis 15:1 liegt.
- 15

- Die Füllstoffe werden hierbei in Mengen im Bereich von 10 bis 500 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk eingesetzt. Bevorzugt werden 20 bis 200 Gew.-Teile eingesetzt.
- 20

- Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können neben dem erwähnten funktionalisierten Dienkautschuk noch andere Kautschuke enthalten, wie Naturkautschuk oder auch andere Synthesekautschuke. Deren Menge liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 85, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Kautschukmenge in der Kautschukmischung. Die Menge an zusätzlich zugegebenen Kautschuken richtet sich wieder nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen.
- 25

Zusätzliche Kautschuke sind beispielsweise Naturkautschuk sowie Synthesekautschuk.

Exemplarisch sind hier literaturbekannte Synthesekautschuke aufgeführt. Sie umfassen u.a.

- BR - Polybutadien
- 30 ABR - Butadien/Acrylsäure-C<sub>1,4</sub>-Alkylester-Copolymere
- CR - Polychloropren

- IR - Polyisopren
- SBR - Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60,  
vorzugsweise 20-50 Gew.-%
- IIR - Isobutylen-Isopren-Copolymerisate
- 5 NBR - Butadien-Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5-60,  
vorzugsweise 10-40 Gew.-%
- HNBR - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk
- EPDM - Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymerisate

10 sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR mit einer Glasktemperatur oberhalb von -50°C, Polybutadienkautschuk mit hohem cis-Gehalt (> 90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wurde, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von bis zu 85 % sowie deren Mischungen von Interesse.

15 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen Kautschukhilfsmittel enthalten, die beispielsweise der Vernetzung der Kautschukmischungen dienen (Vernetzeragenzien), der Anbindung des Kautschuks an den Füllstoff dienen, eine bessere Füllstoffdispersion bewirken oder die chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern.

20 Als Vernetzeragenzien werden insbesondere Schwefel oder Schwefel liefernde Verbindungen eingesetzt. Darüber hinaus können, wie erwähnt, die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weitere Hilfsmittel, wie die bekannten Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide, Silane sowie Aktivatoren enthalten.

25 Sofern die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen auch Füllstoffe, Öle und/oder weitere Hilfsmittel enthalten, so können diese z.B. hergestellt werden durch Abmischung in geeigneten Mischapparaturen, wie Knetern, Walzen oder Extrudern.

30 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen werden vorzugsweise so hergestellt, dass man zunächst die Polymerisation der Monomere in Lösung vornimmt, die funktionellen Gruppen in den Dienkautschuk einführt und nach Beendigung der Polymerisation und der Einführung der

funktionellen Gruppen den im entsprechenden Lösungsmittel vorliegenden erfindungsgemäßen Dienkautschuk mit Alterungsschutzmitteln und gegebenenfalls Prozessöl, Füllstoff, weiteren Kautschuken und weiteren Kautschukhilfsmitteln in den entsprechenden Mengen vermischt und während oder nach dem Mischvorgang das Lösungsmittel mit heißem Wasser und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 50°C bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt.

Als Prozessöle werden vorzugsweise DAE (Distillate Aromatic Extract)-, TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract)-, MES (Mild Extraction Solvates)-, RAE (Residual Aromatic Extract)-, TRAE (Treated Residual Aromatic Extract)-, naphthenische und schwere naphthenische Öle verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Diene und die vinylaromatischen Monomere in Lösung zu Kautschuk polymerisiert, anschließend die funktionellen Gruppen in den Dienkautschuk eingeführt und danach der lösungsmittelhaltige Kautschuk mit Alterungsschutzmittel und Prozessöl vermischt, wobei während oder nach dem Mischvorgang das Lösungsmittel mit heißem Wasser und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 50 bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt wird. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird im Anschluss an die Funktionalisierung Füllstoff und/oder Prozessöl und gegebenenfalls weitere Kautschuke und Kautschukhilfsmittel zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der Füllstoff mit dem Prozessöl nach Einführung der funktionellen Gruppen zugegeben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Herstellung von Vulkanisaten, die wiederum für die Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, insbesondere für die Herstellung von Reifen, dienen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

## Beispiele

Beispiel 1: Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk und Funktionalisierung mit 3-Mercaptopropan-1,2-diol (erfindungsgemäß)

In einem getrockneten und mit Stickstoff überlagerten 2L-Stahlreaktor wurden unter Rühren vorgelegt:  
5 850 g Hexan, 0,11 mmol Kalium-tert.-amylat (als 14,9%-ige Lösung in Cyclohexan), 13,5 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 37,5 g Styrol, 112,5 g 1,3-Butadien und 1,5 mmol Butyllithium (als 23%-ige Lösung in Hexan). Es wurde unter Rühren 1 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 0,77 g 3-Mercaptopropan-1,2-diol zugegeben und gleich darauf eine Probe zur Mercaptotitration entnommen. Dann wurde auf 110°C erwärmt und 1 mL 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (als  
10 5%-ige Lösung) zugegeben. Nach 90 Minuten wurde wiederum eine Probe zur Mercaptotitration entnommen und daraufhin der Reaktorinhalt in Ethanol ausgefällt und mit BHT stabilisiert. Der Kautschuk wurde vom Ethanol abgetrennt und 16 h im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Analysenergebnisse:

Umsatz an Hydroxymercaptan (potentiometrische Titration mit ethanolischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung): 77%  
15 Mooney-Viskosität (ML1+4 bei 100°C): 72 Mooney-Einheiten  
Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 51 Gew.-%  
Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 25 Gew.-%

Beispiel 1 zeigt, dass durch Reaktion eines Dienkautschuks mit 3-Mercaptopropan-1,2-diol in Lösung die Herstellung eines erfindungsgemäßen hydroxyfunktionalisierten Dienkautschuks auf einfache  
20 Weise möglich ist. Bei dem erfindungsgemäßen funktionalisierten Dienkautschuk kann keine Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes Hydroxymercaptan festgestellt werden.

Beispiel 2a: Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk und Funktionalisierung mit 3-Mercaptopropan-1,2-diol (erfindungsgemäß)

In einem getrockneten und mit Stickstoff überlagerten 20L-Stahlreaktor wurden unter Rühren vorgelegt: 8,5 kg Hexan, 1,2 mmol Kalium-tert.-amylat (als 14,9%-ige Lösung in Cyclohexan), 91,2  
25 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 375 g Styrol, 1125 g 1,3-Butadien und 18,8 mmol Butyllithium (als 23%-ige Lösung in Hexan). Es wurde unter Rühren 1 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 10,7 g (98 mmol) 3-Mercaptopropan-1,2-diol zugegeben und gleich darauf eine Probe zur Mercaptotitration entnommen. Dann wurde auf 115°C erwärmt und 1,45 mL 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (als 50%-ige Lösung) zugegeben. Nach 90 Minuten wurde wiederum eine Probe  
30 zur Mercaptotitration entnommen und daraufhin der Reaktorinhalt abgelassen und mit 3g 2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol (Irganox 1520 von Ciba) stabilisiert. Beim Ablassen der

Kautschuklösung trat keine Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes 3-Mercaptopropan-1,2-diol auf. Die Abtrennung des Kautschuks vom Lösungsmittel erfolgte durch Strippen der Kautschuklösung mit Wasserdampf. Die Kautschukkrümel wurden schließlich 16 Stunden bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5 Analysenergebnisse:

Umsatz an 3-Mercaptopropan-1,2-diol (potentiometrische Titration mit ethanolischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung): 89%

Mooney-Viskosität (ML1+4 bei 100°C): 67 Mooney-Einheiten

Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 50 Gew.-%

10 Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 25 Gew.-%

Beispiel 2b: Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk und Funktionalisierung mit 3-Mercaptopropan-1,2-diol (erfindungsgemäß)

15 In einem getrockneten und mit Stickstoff überlagerten 20L-Stahlreaktor wurden unter Rühren vorgelegt: 8,5 kg Hexan, 1,2 mmol Kalium-tert.-amylat (als 14,9%-ige Lösung in Cyclohexan), 91,2 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 375 g Styrol, 1125 g 1,3-Butadien und 17,6 mmol Butyllithium (als 23%-ige Lösung in Hexan). Es wurde unter Rühren 1 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 5,2 g (48 mmol) 3-Mercaptopropan-1,2-diol zugegeben und gleich darauf eine Probe zur Mercaptotitration entnommen. Dann wurde auf 115°C erwärmt und 1,45 mL 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-

20 trimethylcyclohexan (als 50%-ige Lösung) zugegeben. Nach 90 Minuten wurde wiederum eine Probe zur Mercaptotitration entnommen und daraufhin der Reaktorinhalt abgelassen und mit 3g 2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol (Irganox 1520 von Ciba) stabilisiert. Beim Ablassen der Kautschuklösung trat keine Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes 3-Mercaptopropan-1,2-diol auf. Die Abtrennung des Kautschuks vom Lösungsmittel erfolgte durch Strippen der

25 Kautschuklösung mit Wasserdampf. Die Kautschukkrümel wurden schließlich 16 Stunden bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analysenergebnisse:

Umsatz an 3-Mercaptopropan-1,2-diol (potentiometrische Titration mit ethanolischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung): 80%

30 Mooney-Viskosität (ML1+4 bei 100°C): 74 Mooney-Einheiten

Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 50 Gew.-%

Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 25 Gew.-%

Beispiel 2c: Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk und Funktionalisierung mit 3-Mercaptopropan-1,2-diol (erfindungsgemäß)

In einem getrockneten und mit Stickstoff überlagerten 20L-Stahlreaktor wurden unter Rühren vorgelegt: 8,5 kg Hexan, 1,2 mmol Kalium-tert.-amylat (als 14,9%-ige Lösung in Cyclohexan), 91,2  
5 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 375 g Styrol, 1125 g 1,3-Butadien und 17,6 mmol Butyllithium (als 23%-ige Lösung in Hexan). Es wurde unter Rühren 1 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 20,6 g (189 mmol) 3-Mercaptopropan-1,2-diol zugegeben und gleich darauf eine Probe zur Mercaptotitration entnommen. Dann wurde auf 115°C erwärmt und 1,45 mL 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (als 50%-ige Lösung) zugegeben. Nach 90 Minuten wurde  
10 wiederum eine Probe zur Mercaptotitration entnommen und daraufhin der Reaktorinhalt abgelassen und mit 3g 2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol (Irganox 1520 von Ciba) stabilisiert. Beim Ablassen der Kautschuklösung trat keine Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes 3-Mercaptopropan-1,2-diol auf. Die Abtrennung des Kautschuks vom Lösungsmittel erfolgte durch Strippen der Kautschuklösung mit Wasserdampf. Die Kautschukkrümel wurden schließlich 16  
15 Stunden bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analysenergebnisse:

Umsatz an 3-Mercaptopropan-1,2-diol (potentiometrische Titration mit ethanolischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung): 80%

Mooney-Viskosität (ML1+4 bei 100°C): 72 Mooney-Einheiten

20 Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 50 Gew.-%

Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 25 Gew.-%

Beispiel 2d: Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk und Funktionalisierung mit 2-Mercaptoethanol (Vergleich)

In einem getrockneten und mit Stickstoff überlagerten 20L-Stahlreaktor wurden unter Rühren vorgelegt: 8,5 kg Hexan, 1,2 mmol Kalium-tert.-amylat (als 14,9%-ige Lösung in Cyclohexan), 91,2  
25 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 375 g Styrol, 1125 g 1,3-Butadien und 17,6 mmol Butyllithium (als 23%-ige Lösung in Hexan). Es wurde unter Rühren 1 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 7,7 g (99 mmol) 2-Mercaptoethanol zugegeben und gleich darauf eine Probe zur Mercaptotitration  
30 entnommen. Dann wurde auf 115°C erwärmt und 1,45 mL 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (als 50%-ige Lösung) zugegeben. Nach 90 Minuten wurde wiederum eine Probe zur Mercaptotitration entnommen und daraufhin der Reaktorinhalt abgelassen und mit 3g 2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol (Irganox 1520 von Ciba) stabilisiert. Beim Ablassen der Kautschuklösung trat eine deutliche Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes 2-Mercaptoethanol auf. Die Abtrennung des Kautschuks vom Lösungsmittel erfolgte durch Strippen  
35

der Kautschuklösung mit Wasserdampf. Die Kautschukkrümel wurden schließlich 16 Stunden bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analysenergebnisse:

Umsatz an 2-Mercaptoethanol (potentiometrische Titration mit ethanolischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung): 80%

5 Mooney-Viskosität (ML1+4 bei 100°C): 73 Mooney-Einheiten

Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 50 Gew.-%

Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 25 Gew.-%

10 Beispiel 2e: Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk und Funktionalisierung mit 2-Mercaptoethanol (Vergleich)

In einem getrockneten und mit Stickstoff überlagerten 20L-Stahlreaktor wurden unter Rühren vorgelegt: 8,5 kg Hexan, 1,2 mmol Kalium-tert.-amylat (als 14,9%-ige Lösung in Cyclohexan), 91,2 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 375 g Styrol, 1125 g 1,3-Butadien und 17,6 mmol Butyllithium (als 23%-ige Lösung in Hexan). Es wurde unter Rühren 1 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 15,9 g (204 mmol) 2-Mercaptoethanol zugegeben und gleich darauf eine Probe zur Mercaptotitration entnommen. Dann wurde auf 115°C erwärmt und 1,45 mL 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (als 50%-ige Lösung) zugegeben. Nach 90 Minuten wurde wiederum eine Probe zur Mercaptotitration entnommen und daraufhin der Reaktorinhalt abgelassen und mit 3g 2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol (Irganox 1520 von Ciba) stabilisiert. Beim Ablassen der Kautschuklösung trat eine deutliche Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes 2-Mercaptoethanol auf. Die Abtrennung des Kautschuks vom Lösungsmittel erfolgte durch Strippen der Kautschuklösung mit Wasserdampf. Die Kautschukkrümel wurden schließlich 16 Stunden bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analysenergebnisse:

25 Umsatz an 2-Mercaptoethanol (potentiometrische Titration mit ethanolischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung): 85%

Mooney-Viskosität (ML1+4 bei 100°C): 73 Mooney-Einheiten

Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 51 Gew.-%

Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 25 Gew.-%

30 Beispiel 2f: Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk ohne Funktionalisierung (Vergleich)

In einem getrockneten und mit Stickstoff überlagerten 20L-Stahlreaktor wurden unter Rühren vorgelegt: 8,5 kg Hexan, 1,2 mmol Kalium-tert.-amylat (als 14,9%-ige Lösung in Cyclohexan), 74,2 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 375 g Styrol, 1125 g 1,3-Butadien und 16,1 mmol Butyllithium (als

23%-ige Lösung in Hexan). Es wurde unter Rühren 1,5 h auf 70°C erwärmt. Der Reaktorinhalt wurde anschließend abgelassen und mit 3g 2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol (Irganox 1520 von Ciba) stabilisiert. Die Abtrennung des Kautschuks vom Lösungsmittel erfolgte durch Strippen der Kautschuklösung mit Wasserdampf. Die Kautschukkrümel wurden schließlich 16 Stunden bei 5 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analysenergebnisse:

Mooney-Viskosität (ML1+4 bei 100°C): 72 Mooney-Einheiten

Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 51 Gew.-%

Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 25 Gew.-%

10

Die erfindungsgemäßen Beispiele 2a-c zeigen, dass unter Verwendung des Funktionalisierungsreagenzes 3-Mercaptopropan-1,2-diol keine Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes Funktionalisierungsreagenz auftritt, während aus den Vergleichsbeispielen 2d und 2e hervorgeht, dass unter Verwendung des Funktionalisierungsreagenzes 2-Mercaptoethanol eine deutliche Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes Funktionalisierungsreagenz festzustellen ist. 15

#### Beispiele 3a-f: Kautschukmischungen

Es wurden Kautschukmischungen hergestellt, die die erfindungsgemäßen Styrol-Butadien-Kautschuke der Beispiele 2a-c (Kautschukmischungen 3a-c) sowie die Styrol-Butadien-Kautschuke der Vergleichsbeispiele 2d-f (Kautschukmischungen 3d-f) enthalten. Die Mischungsbestandteile sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Kautschukmischungen (ohne Schwefel, Benzothiazolsulfenamid, Diphenylguanidin und Sulfonamid) wurden in einer ersten Mischstufe im 1,5-L Kneter insgesamt 6 Minuten gemischt, wobei die Temperatur innerhalb von 3 Minuten von 70°C auf 150°C anstieg und die Mischung 3 Minuten auf 150°C gehalten wurde. Danach wurden die Mischungen ausgeworfen, 24 20 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und in einer 2. Mischstufe nochmals 3 Minuten auf 150°C erwärmt. Die Mischungsbestandteile Schwefel, Benzothiazolsulfenamid, Diphenylguanidin und Sulfonamid wurden anschließend auf einer Walze bei 40-60°C zugemischt. 25



Die Kautschukmischungen 3a-f aus Tabelle 1 wurden 20 Minuten bei 160°C vulkanisiert. An den Vulkanisaten 4a-f wurden die in Tabelle 2 zusammengefassten Werte bestimmt.

Tabelle 2: Vulkanisateigenschaften der Kautschukmischungen gemäß Tabelle 1

Vulkanisat	erfindungsgemäß			Vergleich		
	4a	4b	4c	4d	4e	4f
hergestellt aus Kautschukmischung	3a	3b	3c	3d	3e	3f
Menge an Funktionalisierungsreagenz bei der Herstellung der Styrol-Butadien-Kautschuke nach den Beispielen 2a-f [mmol Funktionalisierungsreagenz pro 100g Kautschuk]	6,5	3,2	12,6	6,6	13,6	-
Rückprallelastizität bei 23°C [%] (DIN 53512)	31,0	28,0	28,0	29,0	28,0	26,5
Rückprallelastizität bei 60°C [%] (DIN 53512)	60,0	55,5	58,5	55,0	57,0	52,0
$\sigma_{50}$ (DIN 53504) [MPa]	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
$\sigma_{100}$ (DIN 53504) [MPa]	2,0	2,0	2,2	1,9	2,0	1,9
$\sigma_{300}$ (DIN 53504) [MPa]	11,7	10,7	13,8	10,0	10,6	9,2
Zugfestigkeit (DIN 53504) [MPa]	19,7	19,5	19,5	19,8	18,9	17,9
Bruchdehnung (DIN 53504) [%]	440	472	387	497	455	492
Abrieb (DIN 53516) [mm <sup>3</sup> ]	76	85	75	88	86	96
tan $\delta$ bei 0°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	0,582	0,530	0,720	0,414	0,485	0,355
tan $\delta$ bei 60°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	0,112	0,108	0,104	0,119	0,114	0,115
$\Delta G^*$ (G* (0,5% Dehnung) – G* (15% Dehnung)) [MPa] (MTS bei 1 Hz, 60°C)	0,49	0,76	0,33	0,83	0,60	1,79
tan $\delta$ -Maximum (MTS bei 1 Hz, 60°C)	0,159	0,164	0,132	0,168	0,162	0,201

Für Reifenanwendungen wird ein niedriger Rollwiderstand benötigt, der dann gegeben ist, wenn im Vulkanisat ein hoher Wert für die Rückprallelastizität bei 60°C, ein niedriger  $\tan\delta$ -Wert in der dynamischen Dämpfung bei hoher Temperatur (60°C) sowie im MTS-Experiment ein geringes  $\Delta G^*$  und ein niedriges  $\tan\delta$ -Maximum gemessen werden. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeichnen sich die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Beispiele 4a-c durch hohe Rückprallelastizitäten bei 60°C, niedrige  $\tan\delta$ -Werte in der dynamischen Dämpfung bei 60°C sowie geringe  $\Delta G^*$ -Werte und niedrige  $\tan\delta$ -Maxima aus. Gegenüber den Vergleichsbeispielen 4d und 4e werden diese Vorteile bereits mit geringeren Mengen an Funktionalisierungsreagenz erreicht.

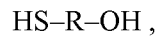
Für Reifenanwendungen wird zudem eine hohe Nassrutschfestigkeit benötigt, die dann gegeben ist, wenn das Vulkanisat einen hohen  $\tan\delta$ -Wert in der dynamischen Dämpfung bei tiefer Temperatur (0°C) aufweist. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeichnen sich die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Beispiele 4a-c durch hohe  $\tan\delta$ -Werte in der dynamischen Dämpfung bei 0°C aus.

Des Weiteren ist für Reifenanwendungen eine hohe Abriebfestigkeit notwendig. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeichnen sich die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Beispiele 4a-c durch verringerte DIN-Abriebwerte aus.

Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Dienkautschuke weisen also den Vorteil auf, dass bei ihrer Herstellung eine deutlich geringere Geruchsbelästigung auftritt und dass die dynamisch-mechanischen Eigenschaften und das Abriebverhalten der daraus hergestellten Vulkanisate verbessert sind.

**Patentansprüche**

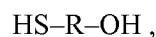
- 5 1. Funktionalisierte Dienkautschuke, erhältlich durch die Polymerisation von Dienen und gegebenenfalls vinylaromatischen Monomeren in einem Lösungsmittel und anschließender Umsetzung mit Hydroxymercaptanen der Formel:



worin

- 10 R für eine lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>-Alkylen- oder -Alkenylen- oder eine Arylgruppe steht, die mit einer weiteren Hydroxylgruppe substituiert ist, und gegebenenfalls durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann und gegebenenfalls Arylsubstituenten aufweist.

- 15 2. Funktionalisierte Dienkautschuke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dien 1,3-Butadien und das vinylaromatische Monomer Styrol ist.
3. Funktionalisierte Dienkautschuke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffgemisch darstellt.
4. Funktionalisierte Dienkautschuke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydroxymercaptan 3-Mercaptopropan-1,2-diol ist.
- 20 5. Verfahren zur Herstellung der funktionalisierten Dienkautschuke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Diene und gegebenenfalls vinylaromatische Monomere in einem Lösungsmittel polymerisiert und anschließend mit mindestens einem Hydroxymercaptan der Formel:



worin

- 25 R für eine lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>-Alkylen- oder -Alkenylen- oder eine Arylgruppe steht, die mit einer weiteren Hydroxylgruppen substituiert ist und gegebenenfalls durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann und gegebenenfalls Arylsubstituenten aufweist, bei Temperaturen von 50 bis 180°C in Gegenwart von Radikalstartern umgesetzt werden.

6. Kautschukmischungen, enthaltend mindestens einen der Dienkautschuke nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich 10 bis 500 Gewichtsteile Füllstoff, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk enthalten.
- 5 7. Kautschukmischungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Füllstoffe hochdisperse Kieselsäuren und/oder Ruße enthalten.
8. Verwendung der Kautschukmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 7 zur Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
**PCT/EP2009/063451**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08C19/20 C08C19/44 C08L19/00 B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**C08C C08L B60C**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
**EPO-Internal**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/59994 A1 (BAYER AG [DE]; SCHOLL THOMAS [DE]; TRIMBACH JUERGEN [DE]) 12 October 2000 (2000-10-12) abstract; claims; example 4 page 6, line 18 - page 7, line 10	1-8
X	WO 00/68311 A1 (BAYER AG [DE]; SCHOLL THOMAS [DE]; TRIMBACH JUERGEN [DE]) 16 November 2000 (2000-11-16) abstract; claims page 5, line 4 - line 8	1-8
X	EP 1 816 144 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 8 August 2007 (2007-08-08) abstract; claims paragraph [0020]	1,4,6-8
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*G* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>23 November 2009</b>	Date of mailing of the international search report <b>27/11/2009</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Mettler, Rolf-Martin</b>
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/063451

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2009/034001 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; STEINHAUSER NORBERT [DE]; GROSS THOMAS) 19 March 2009 (2009-03-19) abstract; claims page 6, line 16 - line 24 -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/063451

Patent document cited in search report	A1	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0059994	A1	12-10-2000	AU 4106600	A 23-10-2000
			CA 2364587	A1 12-10-2000
			DE 19914848	A1 05-10-2000
			EP 1169384	A1 09-01-2002
			JP 2002541289	T 03-12-2002
			US 6699937	B1 02-03-2004
			<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
WO 0068311	A1	16-11-2000	AU 4119800	A 21-11-2000
			BR 0010333	A 13-02-2002
			CA 2372507	A1 16-11-2000
			DE 19920894	A1 09-11-2000
			EP 1183305	A1 06-03-2002
			JP 2002544312	T 24-12-2002
			MX PA01011278	A 24-04-2002
			US 6696523	B1 24-02-2004
			<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
EP 1816144	A1	08-08-2007	CN 101065403	A 31-10-2007
			JP 2006152045	A 15-06-2006
			WO 2006057343	A1 01-06-2006
			US 2009227742	A1 10-09-2009
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
WO 2009034001	A1	19-03-2009	DE 102007044175	A1 19-03-2009
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063451

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08C19/20 C08C19/44 C08L19/00 B60C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08C C08L B60C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/59994 A1 (BAYER AG [DE]; SCHOLL THOMAS [DE]; TRIMBACH JUERGEN [DE]) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 4 Seite 6, Zeile 18 - Seite 7, Zeile 10	1-8
X	WO 00/68311 A1 (BAYER AG [DE]; SCHOLL THOMAS [DE]; TRIMBACH JUERGEN [DE]) 16. November 2000 (2000-11-16) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 5, Zeile 4 - Zeile 8	1-8
X	EP 1 816 144 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 8. August 2007 (2007-08-08) Zusammenfassung; Ansprüche Absatz [0020]	1,4,6-8
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. November 2009	27/11/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Mettler, Rolf-Martin
--	---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063451

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2009/034001 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; STEINHAUSER NORBERT [DE]; GROSS THOMAS) 19. März 2009 (2009-03-19) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 6, Zeile 16 - Zeile 24 -----	1-8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0059994	A1	12-10-2000	AU 4106600 A 23-10-2000
			CA 2364587 A1 12-10-2000
			DE 19914848 A1 05-10-2000
			EP 1169384 A1 09-01-2002
			JP 2002541289 T 03-12-2002
			US 6699937 B1 02-03-2004
WO 0068311	A1	16-11-2000	AU 4119800 A 21-11-2000
			BR 0010333 A 13-02-2002
			CA 2372507 A1 16-11-2000
			DE 19920894 A1 09-11-2000
			EP 1183305 A1 06-03-2002
			JP 2002544312 T 24-12-2002
			MX PA01011278 A 24-04-2002
			US 6696523 B1 24-02-2004
EP 1816144	A1	08-08-2007	CN 101065403 A 31-10-2007
			JP 2006152045 A 15-06-2006
			WO 2006057343 A1 01-06-2006
			US 2009227742 A1 10-09-2009
WO 2009034001	A1	19-03-2009	DE 102007044175 A1 19-03-2009