

(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
21. April 2005 (21.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/035599 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 136/08,
4/54, B60C 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/011107

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Oktober 2004 (05.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 47 632.6 9. Oktober 2003 (09.10.2003) DE
103 57 060.8 4. Dezember 2003 (04.12.2003) DE
10 2004 006 726.0
11. Februar 2004 (11.02.2004) DE
10 2004 011 467.6 9. März 2004 (09.03.2004) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: HELLERMANN, Walter [DE/DE]; Handels-
strasse 129a, 46282 Dorsten (DE).

(74) Anwalt: GESTHUYSEN, VON ROHR & EGGERT;
Huyssenallee 100, 45128 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST SYSTEM FOR PRODUCING DIENE AND VINYL AROMATIC HOMOPOLYMERS AND COPOLYMERS BY ANIONIC POLYMERISATION

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON HOMO- UND COPOLYMEREN VON DIENEN UND VINYLAROMATEN DURCH ANIONISCHE POLYMERISATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing, if necessary, coupled non-aligned polymers based on conjugated dienes or copolymers based on conjugated dienes and vinyl aromatic compounds by anionic polymerisation in an inert organic solvent in the presence of a catalyst system which consists of (a) at least one lithium organic compound in the form of an initiator, (b) at least one polar multidentate acetal compound in the form of a modifier and (c) at least one type of alcoholate, if necessary. The inventive method makes it possible to advantageously produce diene and vinyl aromatic homopolymers and copolymers provided with a specific structure, in particular at high polymerisation temperatures, thereby reducing reaction duration.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls gekoppelten blockfreien Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen oder Copolymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen durch anionische Polymerisation in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wobei das Katalysatorsystem (a) mindestens eine lithiumorganische Verbindung als Initiator, (b) mindestens eine polare mehrzählige Acetalverbindung als Modifier und (c) gegebenenfalls mindestens ein Alkoholat umfasst. Durch das erfindungsgemässe Polymerisationsverfahren können Homo- und Copolymerisate von Dienen und Vinylaromaten mit einer massgeschneiderten Mikrostruktur insbesondere bei hohen Polymerisationstemperaturen und damit kurzen Reaktionszeiten besonders vorteilhaft hergestellt werden.

WO 2005/035599 A1



Katalysatorsystem zur Herstellung von Homo- und Copolymeren von Dienen und Vinylaromaten durch anionische Polymerisation

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls gekuppelten blockfreien Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und gegebenenfalls monovinylaromatischen Verbindungen durch anionische Polymerisation sowie die auf diese Weise hergestellten Verfahrensprodukte bzw. Polymerisate und deren Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Dämpfungsmaterialien, Reifen und Reifenbauteilen sowie von technischen Gummiartikeln.

Die Entwicklung von Reifen mit perfektioniertem Eigenschaftsprofil stellt eine komplexe Optimierungsaufgabe dar, bei der sich der Reifenhersteller im Spannungsfeld des magischen Dreiecks aus Rollwiderstand, Abriebwiderstand und Naßbrutschfestigkeit bewegt. Um das Naßbrutschverhalten zu verbessern, ist es notwendig Reifenkautschuke mit möglichst hoher Glasstemperatur herzustellen, wie es z. B. mit dem 3,4-Polyisoprenkautschuk als Molekülbaustein mit der höchsten Glasstemperatur aller durch anionische Polymerisation herstellbaren Molekülsegmente möglich wird. Dies führt damit bei den modernen Lösungs-SBR-Kautschuken zu Reifenpolymeren mit möglichst hohen 1,2-Vinyl- und 3,4-Struktureinheiten. Gleichzeitig geht der Trend bei anionisch hergestellten Butadien-Styrolkautschuken hin zu höheren Styrolgehalten von mehr als 25 %, bezogen auf das gesamte Polymer. Damit steigen dann die Anforderungen an die Randomizerwirkung der eingesetzten Mikrostrukturregler deutlich an.

Sowohl zur Homo- als auch zur Copolymerisation von Dienen und Vinylaromaten werden zur Einstellung dieser maßgeschneiderten Mikrostrukturen bei den modernen Lösungspolymeren basische polare Verbindungen, sogenannte Modifier, Randomizer oder Mikrostrukturregler, eingesetzt. Die Begriffe "Modifier", "Mikrostrukturregler" und "Randomizer" werden somit im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet.

Die Modifier des Standes der Technik haben den Nachteil, daß sie bei hohen Polymerisationstemperaturen in ihrem Wirkungsgrad deutlich nachlassen.

Weiterhin besitzen sie in den meisten Fällen nur einen schwachen Einfluß auf den statistischen Einbau der vinylaromatischen Komponente, d. h. es liegt eine schlechte Randomizerwirkung vor.

5 Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Verbindungen bekannt, die Einfluß auf den Verlauf der Polymerisation im Hinblick auf eine bevorzugte Bildung von 1,2- und 3,4-Struktureinheiten haben (vgl. z. B. K. H. Nordsiek, K. M. Kiepert, Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 35, 371 (1982) sowie K. H. Nordsiek, Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 39, 599 (1986)).

10 So sind in der Vergangenheit zahlreiche Ether, Amine, Phosphine usw. als Mikrostrukturregler vorgeschlagen worden (DE 27 07 761 C2 und DE 31 15 878 C2). Da diese Substanzen jedoch allein noch keine befriedigende Randomizerwirkung zeigen, müssen zusätzlich grenzflächenaktive Mittel zum statistischen Einbau der Monomeren im Polymermolekül verwendet werden.

15 Die EP-A-0 304 589 beschreibt bestimmte Ethylenglykoldialkylether als geeignete Mikrostrukturregler. Allerdings zeigen diese Verbindungen bei höheren Polymerisationstemperaturen einen signifikanten Einbruch in der Mikrostrukturregelungswirkung und besitzen gleichzeitig keine optimale Randomizerwirkung. Ein starker Nachteil der Mikrostrukturregler des Standes der Technik ist die häufig nachlassende Regelwirkung beim Ansteigen der Polymerisationstemperatur. So ist bekannt, daß beim häufig eingesetzten Mikrostrukturregler Tetramethylethylendiamin (TMEDA) bei der Isoprenpolymerisation zwar bei einem Mikrostrukturregler/Initiator-Molverhältnis von etwa 5
20 hohe Gehalte an 3,4-Struktureinheiten entstehen, aber gleichzeitig die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich nachläßt (vgl. W. L. Hau, A. F. Halasa und T. T. Wetli, Rubber Chemistry and Technology 71, Seiten 62 ff. (1998)).

25 Die EP 0 507 222 A1 und die US-A-5 112 929 beanspruchen zu diesem Zweck cyclische 1,3-Dioxolanacetale, wie z. B. 2-(2-Oxolanyl)-dioxolan, als Mikrostrukturregler für die anionische Polymerisation von Dienen. Allerdings wird in bezug auf die damit erreichten Polymerisationsgeschwindigkeiten keine Aussage gemacht. In den US-Patentschriften US-A-5 552 490, US-A-5 231
30 153, US-A-5 470 929, US-A-5 488 003 und US-A-5 359 016 sind im wesentlichen Alkyltetrahydrofurfurylether als geeignete Modifier für die anionische
35

Polymerisation von Dienen beschrieben. Mit diesen Reglern sollen im Fall der Isoprenpolymerisation wesentlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten erreicht werden können als im Fall von TMEDA. Allerdings sind diese Verbindungen noch immer zu langsam und machen sich gleichzeitig im Kautschuk durch einen unangenehmen Geruch bemerkbar.

In der DE 102 43 618 A1 und der WO 03/044065 A2 werden Mikrostrukturregler auf Basis von zwei- und dreizähligen Lewisbasen von Alkylaminoethern oder cyclischen Dioxolan(Dioxan)-alkylethern und cyclischen Oxolan(Dioxan)-alkylaminoethern genannt, die zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten von Dienen und Vinylaromaten bei hohen Polymerisationstemperaturen eingesetzt werden können.

Das US-Patent US-A-5 300 599 beschreibt Alkoholate auf Basis des Tetrahydrofurfurylalkohols, die als Modifier bei der anionischen Lösungspolymerisation eingesetzt werden können. Zur weiteren Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit werden in vielen Fällen zusätzlich zum polaren Modifier noch Alkoholate zugegeben. So beschreiben beispielsweise die US-Patente US-A-5 906 956 und US-A-5 667 402 ein komplexes anionisches Initiatorsystem, das gleichzeitig aus einem Lithiuminitiator, einem Natriumalkoholat und einem polaren Modifier besteht. Ebenso beschreibt die US-Patentanmeldung 2002/0045720 A1 ein komplexes Initiatorsystem aus einem Lithiuminitiator, einem Calciumalkoholat und einem Lithiumalkoxid, wobei sich allerdings nur Styrol/Butadien-Copolymere mit niedrigem 1,2-Gehalten herstellen lassen.

Die Verbesserung der Randomizerwirkung von unsymmetrischen Dialkylethern durch Zugabe von Alkalimetallalkoholaten, wie z. B. Natrium-tert.-amylat, wird in der DE 102 34 746 A1 erwähnt.

Ausgehend von dem zuvor aufgeführten Stand der Technik gibt es kein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten, bei dem mindestens zwei Verbindungen aus der Gruppe Butadien, Isopren und Styrol eingesetzt werden und bei dem die Anforderungen, wie

- gute Regelwirkung auch bei hohen Polymerisationstemperaturen und niedriger Konzentration des Reglers;
- 5 • Verbesserung der Polymerisationsgeschwindigkeit und vollständiger Umsatz;
- gute Stabilität, d. h. kein Abbruch der lebenden Kettenenden;
- 10 • gute Randomizerwirkung und damit statistischer Einbau der Vinylaromaten,

alle gleichzeitig in idealer Weise erfüllt werden. Je nach den spezifischen Bedingungen der jeweiligen Polymerisationsanlage können die Schwerpunkte in den Anforderungen auch unterschiedlich gewichtet sein.

15

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein derartiges Verfahren zu entwickeln.

20

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der zuvor beschriebenen Art bereitzustellen, welches die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zumindest weitgehend vermeidet oder zumindest abschwächt.

25

Eine wiederum weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, blockfreie Polymerisate herzustellen (d. h. bei der Diencopolymerisation soll ein weitgehender statistischer Einbau der Styroleinheiten in der Polymerkette erfolgen, damit die Copolymeren insbesondere zur Herstellung beispielsweise von Reifen und Dämpfungsmaterialien sowie von technischen Gummiartikeln verwendet werden können). Insbesondere sollen die nach diesem Verfahren erhältlichen Polymerisate bzw. Kautschuke eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -70 °C bis +10 °C, insbesondere -30 °C bis 0 °C, aufweisen.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung – ist somit ein Verfahren nach Patentanspruch 1. Weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Verfahrensunteransprüche (Patentansprüche 2 bis 20).

35

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung – sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte bzw. Polymerisate (d. h. Kautschuke) gemäß Patentanspruch 21. Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte bzw. Polyme-
5 risate (d. h. Polymere oder Copolymere) zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Anteil an 1,2-Struktureinheiten des Butadiens und 1,2- und 3,4-Struktureinheiten des Isoprens aus.

Wiederum ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung – ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte bzw. Polyme-
10 risate, wie sie in den Patentansprüchen 22 bis 26 näher beschrieben ist.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung – sind die mit den erfindungsgemäß erhältlichen Polymerisaten hergestellten Produkte, insbesondere Dämpfungsmaterialien, Reifen und Reifenbauteile (z. B. Reifenlauf Flächen oder -seitenwände) und technische Gummiartikel, gemäß Patentanspruch 27.
15

Schließlich ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung – die in Patentanspruch 26 beschriebene Verwendung eines erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystems, wie es in den Patentansprüchen 1 bis 20 beschrieben ist.
20

Die vorliegende Erfindung betrifft also unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls gekuppelten blockfreien Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und gegebenenfalls monovinylaromatischen Verbindungen insbesondere bei hohen Temperaturen, und die auf diese Weise erhältlichen Verfahrensprodukte sowie deren Verwendung zur Herstellung von
25 Reifen und Reifenteilen, Dämpfungselementen und technischen Gummimaterialien. Die Verfahrensprodukte zeichnen sich durch einen hohen Anteil an 1,2-Struktureinheiten des Butadiens und 1,2- und 3,4-Struktureinheiten des Isoprens aus.
30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung – ist somit ein Verfahren zur Herstellung von gegebe-
35

nenfalls gekuppelten blockfreien Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen oder Copolymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen durch anionische Polymerisation in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wobei das

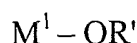
5 Katalysatorsystem

- (a) mindestens eine lithiumorganische Verbindung (z. B. eine Alkylolithiumverbindung) als Initiator,
 - 10 (b) mindestens eine polare mehrzählige Acetalverbindung (= Etherverbindung) als Modifier und
 - (c) gegebenenfalls mindestens ein Alkoholat
- 15 umfaßt.

Des weiteren wurde nun unerwartet gefunden, daß sich die gute Mikrostrukturregelwirkung der polaren, insbesondere mehrzähligen Acetal- bzw. Etherverbindungen und die Reaktionsbeschleunigung der einfachen Alkoholate nach dem Stand der Technik durch die erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholate noch deutlich verbessern lassen.

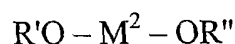
In erfindungsgemäß bevorzugter Ausführungsform werden als Alkoholate im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Alkoholate der folgenden allgemeinen Formel

25



30

oder



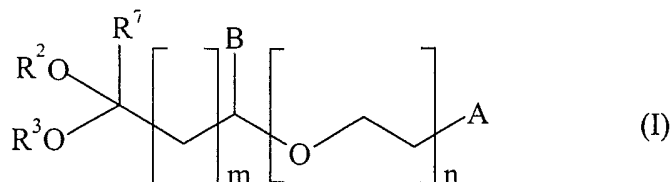
eingesetzt, wobei

- M^1 ein Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, Kalium oder Natrium, bezeichnet;
- 35 • M^2 ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium oder Magnesium, bezeichnet; und
- R' und R'' , jeweils unabhängig voneinander, einen Alkyl-, Aryl-, Arylalkylrest oder einen Kohlenwasserstoffrest, welcher Sauerstoff und/oder Stick-

stoff enthält, bezeichnen (Die Alkylgruppe besteht bevorzugt aus 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Natriumalkoholate bevorzugt werden.).

Die erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzten Alkoholate werden in einem unpolaren Kohlenwasserstoff durch Reaktion z. B. mit Natrium oder Kalium und den entsprechenden Alkoholen nach Standardmethoden hergestellt. Im Falle von z. B. Calcium und Magnesium wird dabei von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausgegangen.

Gleichzeitig zeigt die vorliegende Erfindung, daß die Alkylacetale gemäß der allgemeinen Formel (I)



als Modifier bei der anionischen Dienpolymerisation eingesetzt werden können, wobei:

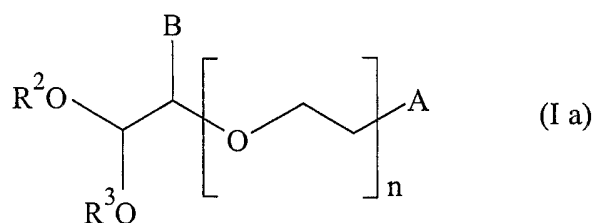
- A einen Rest $-\text{OR}^1$ oder einen Rest $-\text{NR}^4\text{R}^5$ bezeichnet, wobei R^1 , R^4 und R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnen;
- B einen C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen Rest $-\text{OR}^6$ mit $\text{R}^6 = \text{C}_1$ - C_4 -Alkyl bezeichnet oder Wasserstoff ist;
- R^7 einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnet oder Wasserstoff ist;
- R^2 und R^3 , jeweils unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkylreste darstellen oder aber R^2 und R^3 miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Alkylengruppe, insbesondere eine Ethylen-, Propylen- oder Butylengruppe, bilden, um einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring (d. h. einen 1,3-Dioxolan-, 1,3-Dioxan- oder 1,3-Dioxepanring) auszubilden;
- m gleich 0 oder 1 ist; und
- n gleich 0, 1 oder 2 ist;

jedoch mit der Maßgabe, daß, wenn $n = 0$ und $m = 0$ gilt, A einen Rest $-\text{OR}^1$, wie zuvor definiert, und B einen Rest $-\text{OR}^6$, wie zuvor definiert, bezeichnet.

Diese Alkylacetale besitzen sowohl die Eigenschaften eines guten Mikrostrukturreglers als auch die eines guten Randomizers. Gegenüber den vielen anderen bekannten Lewis-Basen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylacetale auch bei hoher Polymerisationstemperatur (d. h. kurzen Reaktionszeiten) noch eine ausgeprägte Mikrostrukturregelwirkung. Diese Alkylacetale können sowohl allein mit dem Initiator als auch gleichzeitig noch in Kombination mit den erfindungsgemäß vorgesehenen Alkoholaten eingesetzt werden.

Ein weiterer Vorteil der vorgenannten Alkylacetale ist ihre relativ gute Zugänglichkeit, entweder als kommerziell erhältliche Produkte bzw. durch überschaubare Synthesemethoden. Im übrigen ist ein weiterer Vorteil dieser Alkylacetale darin zu sehen, daß viele dieser Verbindungen EINECS-gelistet sind – EINECS ist die Abkürzung für European Inventory of Existing Commercial Substances –, so daß kostenaufwendige Zulassungsverfahren entfallen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Modifier der vorgenannten Art die folgenden Alkylacetale gemäß der allgemeinen Formel (I a)



eingesetzt, wobei

- A einen Rest $-\text{OR}^1$ oder einen Rest $-\text{NR}^4\text{R}^5$ bezeichnet, wobei R^1 , R^4 und R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnen;
- B einen C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen Rest $-\text{OR}^6$ mit $\text{R}^6 = \text{C}_1$ - C_4 -Alkyl bezeichnet oder Wasserstoff ist;
- R^2 und R^3 , jeweils unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkylreste darstellen; und
- n gleich 0, 1 oder 2 ist.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung dieser besonderen Ausführungsform können die Reste R^1 bis R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen Methyl- oder Ethylrest, vorzugsweise einen Ethylrest, darstellen, kann der Rest B Wasserstoff bezeichnen und kann n gleich 0 oder 1 sein.

5

Gemäß einer anderen besonderen Ausgestaltung dieser besonderen Ausführungsform können die Alkylreste R^1 bis R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen Methyl- oder Ethylrest darstellen, kann der Rest A eine Gruppe $-OR^1$, wie zuvor definiert, bedeuten, kann der Rest B Wasserstoff bezeichnen und kann n gleich 0 oder 1 sein.

10

Besonders bevorzugt werden nach dieser Ausführungsform als Modifier Alkylacetale eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe von 1,1,2-Triethoxyethan, 1,1-Diethoxy-2-methoxyethan, 1-Ethoxy-1,2-dimethoxyethan, 1,1,2-Trimethoxyethan, 2-Ethoxy-1,1-dimethoxyethan, 1,2-Diethoxy-1-methoxyethan und (2-Methoxyethoxy)-acetaldehyddimethylacetal.

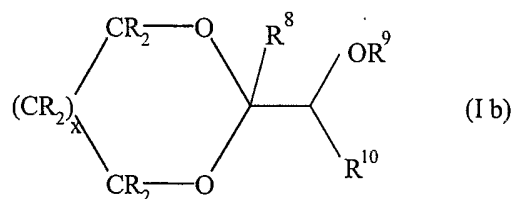
15

Ebenfalls besonders bevorzugt werden nach dieser Ausführungsform als Modifier Alkylacetale eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe von 1,1,2,2-Tetraethoxyethan, 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, 1,1,3,3-Tetraethoxypropan und 1,1,3,3-Tetramethoxypropan.

20

Gemäß einer weiteren besonderen, alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Modifier der vorgenannten Art die folgenden Alkylacetale gemäß der allgemeinen Formel (I b)

25



eingesetzt, wobei der Rest R unabhängig voneinander einen C_1 - C_4 -Alkylrest oder Wasserstoff bezeichnet, x gleich 0,1 oder 2 ist und die Reste R^8 , R^9 und R^{10} , jeweils unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkylreste darstellen. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform kann der Rest R^8 einen Methyl- oder Ethylrest, vorzugsweise einen Methylrest, darstellen, können die

30

Reste R^9 und R^{10} , jeweils unabhängig voneinander, Methyl- oder Ethylreste darstellen, kann der Rest R Wasserstoff sein und kann x gleich 0 sein. Ganz besonders bevorzugt werden nach dieser Ausführungsform als Modifier 2,2-Dimethoxymethyl-1,3-dioxolan oder 2,2-Diethoxymethyl-1,3-dioxolan eingesetzt.

Gegebenfalls kann es vorteilhaft sein, zusätzlich zu den erfindungsgemäß eingesetzten Modifiern bzw. Alkylacetalen, wie z. B. den substituierten 1,3-Dioxolanderivaten, gemäß den oben angegebenen allgemeinen Formeln noch ein Kalium- oder Natriumalkoholat zuzugeben, um die statistische Verteilung der Styroleinheiten in den Copolymeren noch weiter zu verbessern. Hierzu kommen die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Kalium- oder Natriumsalze, ein- oder mehrwertiger Alkohole und Phenole und ein- oder mehrwertiger Carbonsäuren in Betracht. Die Alkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen sind besonders geeignet. Im allgemeinen werden die Kaliumverbindungen bevorzugt. Beispielhaft seien hier die Natrium- oder Kaliumsalze des Dimethylamins, Di-n-butylamins, Dibutylamins, der Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, des Methylalkohols, Ethylalkohols, Isopropylalkohols, Propylalkohols, tert.-Butylalkohols, tert.-Amylalkohols, n-Hexylalkohols, Cyclohexylalkohols oder Phenols genannt. Besonders bevorzugt wird Kalium-tert.-butylat und Kalium-tert.-amylat eingesetzt. Das Molverhältnis von Mikrostrukturregler zu Alkoholat kann dabei im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 1 liegen.

Ebenfalls können anionische oberflächenaktive Verbindungen mit einer hydrophilen Gruppe, wie z. B. $-SO_3M$ oder $-OSO_3M$, wobei M Kalium oder Natrium oder Rubidium bedeutet, zusätzlich zum Initiator zugegeben werden. Beispielhaft sind hier Salze von Alkylarylsulfonsäuren, wie z. B. Kaliumstearylbenzolsulfonat, Kaliumdodecylbenzolsulfonat, Kaliumnonylbenzolsulfonat und Kaliumdecylbenzolsulfonat oder Salze von Schwefelsäureestern von höheren Alkoholen, wie z. B. Kaliumstearylsulfat, Kaliumdodecylsulfat, Kaliumdecylsulfat, Kaliumnonylsulfat und Kalium-N-methyltaurat, zu nennen.

Als Reaktionsmedium wird ein inertes organisches Lösemittel verwendet. Geeignet sind insbesondere Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 12 C-Atomen, wie

Pentan, Hexan, Heptan und Octan, sowie deren cyclische Analogen. Geeignet sind auch aromatische Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, Toluol und dergleichen. Selbstverständlich können auch Gemische der vorstehend beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden.

5

Als Katalysator (= Initiator bzw. Starter) werden insbesondere Alkyllithiumverbindungen eingesetzt, die durch Umsetzung von Lithium mit den entsprechenden Alkylhalogeniden leicht zugänglich sind. Die Alkylreste weisen 1 bis 10 C-Atome auf. Einzelne Wasserstoffatome können durch Phenylreste substituiert sein. Folgende Alkyllithiumverbindungen sind besonders geeignet: Methyllithium, Ethyllithium, Pentyllithium. Bevorzugt sind sek.- und n-Butyllithium. Im Prinzip lassen sich auch bifunktionelle organische Lithiumverbindungen einsetzen. Diese sind jedoch weniger leicht zugänglich und insbesondere dann weniger günstig als ihre monofunktionellen Analogen, wenn man sternförmige Lösungskautschuke herstellen möchte. Die Menge des eingesetzten Katalysators richtet sich nach dem Molekulargewicht, das eingestellt werden soll. Dieses liegt üblicherweise im Bereich von 50.000 bis 1.500.000. Vorzugsweise werden der Modifier und das Alkoholat zu Beginn der Reaktion zugesetzt. Der Modifier oder das Alkoholat können jedoch auch noch, wenn dies aus bestimmten Gründen zweckmäßig sein sollte, während der Polymerisation zugesetzt werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Modifier einzeln oder in beliebigen Mengenverhältnissen untereinander eingesetzt werden.

25 Bezogen auf ein Mol des Lithiumalkylinitiators, werden bei der anionischen Polymerisation mit den erfindungsgemäß eingesetzten Modifiern Mengen von 0,1 bis 15 mol an Modifier(n) und bei den Alkoholaten Mengen von 0,1 bis 10 mol eingesetzt.

30 Grundsätzlich kann das erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatorsystem in unterschiedlichen Varianten dosiert werden. Zum einen können der Modifier und das Alkoholat einzeln vor der eigentlichen Polymerisation zugegeben werden, wobei das Alkoholat zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Heptan, gelöst wird. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, das Alkoholat in Abmischung mit den erfindungsgemäßen Modifiern einzusetzen. Die Löslichkeit ist ausreichend, und die notwendige Menge

35

Alkoholat kann auf diese Weise in einem Schritt mit dem Modifier in den Polymerisationsreaktor eingefüllt werden.

5 Als konjugierte Diene kommen insbesondere folgende Verbindungen in Betracht: 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien (Piperlylen), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1,3-Hexadien. Besonders bevorzugt sind 1,3-Butadien und Isopren.

10 Für die Copolymerisation mit den konjugierten Dienen kommen z. B. folgende vinylaromatische Verbindungen in Betracht: 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, Styrol, 1-Vinylnaphthalin und 2-Vinylnaphthalin, wobei Styrol besonders bevorzugt ist. Sowohl die vinylaromatischen Verbindungen als auch die konjugierten Diene können einzeln oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

15

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die nach weitgehend vollständiger Umsetzung der Monomeren erhaltenen Polymerisationseinheiten mit einem Kupplungsmittel zu sternförmigen Polymeren zu kuppeln. Zu diesem Zweck geeignete Kupplungsmittel sind insbesondere Tetrahalogenide der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei sowie Aromaten, die 20 mindestens 2 Vinylgruppen tragen, wie z. B. 1,3,5-Trivinylbenzol und 1,3- und 1,4-Divinylbenzol.

25 Die Polymerisation wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 50 bis 90 °C durchgeführt. Bevorzugt wird die Polymerisation bei Temperaturen von 80 bis 150 °C durchgeführt. Gekuppelt wird insbesondere bei Temperaturen von 0 bis 150 °C, vorzugsweise 40 bis 100 °C. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich betrieben werden.

30 Die erhaltenen amorphen Polymerisate werden, wenn sie zu Vulkanisaten verarbeitet werden sollen, insbesondere mit aktiven, verstärkenden Füllstoffen, einem Vulkanisationsmittel und üblichen Zusatzstoffen gemischt. Als Füllstoffe kommen die in der Kautschukindustrie verwendeten, aktiven und inaktiven Füllstoffe zum Einsatz. In erster Linie sind das hochdisperse, mit Silanhaftvermittlern behandelte Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen von 35 bis 1.000 m²/g, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g, und mit Primärteilchengrößen

von 10 bis 400 nm sowie Ruße mit BET-Oberflächen von 20-200 m²/g. Die Füllstoffe können allein oder als Mischung verschiedener Füllstoffe eingesetzt werden.

5 Massen, welche zur Herstellung von Reifenlaufflächen bestimmt sind, werden im allgemeinen zu Rohlaufstreifen geformt. Bei der Homogenisierung und Formgebung, die beispielsweise in einem Extruder erfolgen kann, werden die Bedingungen von Temperatur und Zeit so gewählt, daß keine Vulkanisation eintritt.

10

Die Kautschukkomponente besteht in diesem Falle beispielsweise zu 10 bis 70 Massen-% aus einem erfindungsgemäß erhältlichen Reaktionsprodukt und zu 90 bis 30 Massen-% aus einem bekannten, amorphen, hochungesättigten Allzweckkautschuk, wie z. B. Styrol/Butadien-Kautschuk, 1,4-cis-Polybutadien, 15 1,4-cis-Polyisopren und Naturkautschuk.

20

Übliche Vulkanisationsmittel enthalten z. B. Schwefel in Kombination mit Beschleunigern. Die Menge des Vulkanisationsmittels richtet sich nach den übrigen Komponenten in der vulkanisierbaren Masse und kann durch einfache, orientierende Versuche ermittelt werden.

25

Als Zusatzstoff können die in der Kautschuktechnik üblichen Weichmacheröle, bevorzugt aromatische, aliphatische und naphthenische und paraffinische Kohlenwasserstoffe sowie übliche Hilfsmittel, wie beispielsweise Zinkoxid, Stearinsäure, Harzsäuren, Alterungsschutzmittel und Ozonschutzwachse, in üblichen Mengen zugesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die neuen, kennzeichnungsfreien naphthenischen Prozeßöle vom Typ TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), wie z. B. BP Vivatec[®] 500, oder vom Typ MES (Mildly Refined Solvates), wie z. B. BP Vivatec[®] 200.

30

35

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere zur Herstellung von Laufflächen von Pkw- und Lkw-Reifen, und zwar sowohl zur Herstellung von Neureifen als auch zur Runderneuerung von Altreifen. Die erhaltenen Reifenlaufflächen zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Bremswirkung sowohl beim ABS-Bremsen als auch beim Blockierbremsen auf nasser Fahrbahn aus. Hervorzuheben ist auch die außergewöhnlich hohe Reversi-

onsstabilität beim Vulkanisationsprozeß und die außergewöhnlich hohe Netzwerkstabilität der Reifenlaufflächen bei dynamischer Beanspruchung.

- 5 Weitere Ausgestaltungen, Abwandlungen und Variationen der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die vorliegende Erfindung jedoch keinesfalls be-

15 beschränken.

5 **Ausführungsbeispiele**

Die Alkoholate lassen sich mit Standardmethoden, wie sie z. B. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A1, Seite 298, 1985, beschrieben sind, herstellen. Die Alkoholate werden in Form einer etwa 30- bis 50%igen

10 Lösung in Heptan eingesetzt.

Die Modifier 1,1,2-Triethoxyethan (TEE) und 1,1-Diethoxy-2-methoxyethan (DEME) sind bei den Firmen Aldrich und Lancaster Synthesis kommerziell

15 erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden wie folgt hergestellt:

Als Lösemittel wird ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das zu etwa 50 % aus n-Heptan besteht und als C₆-Schnitt bezeichnet wird. Weitere Bestandteile dieses Gemisches sind insbesondere Pentan, Heptan und Octan so-

20 wie deren Isomere. Das Lösemittel wird über einem Molekularsieb der Porenweite 0,4 nm getrocknet, so daß der Wasseranteil unter 10 ppm gesenkt wird, und anschließend mit Natrium gestrippt. Die organische Lithiumverbin-

25 dung ist n-Butyllithium ("n-BuLi" bzw. "BuLi"), welches in Form einer 15gew.-%igen Lösung in Hexan zur Anwendung kommt. Isopren wird vor seinem Einsatz destillativ vom Stabilisator abgetrennt. Die Modifier werden über Aluminiumoxid getrocknet und anschließend mit n-Butyllithium in Ge-

30 genwart von o-Phenanthrolin austitriert. Die Mikrostruktur der Polymeren wird durch ¹H-NMR bestimmt. Um die Geschwindigkeiten der mit den einzelnen Reglern durchgeführten Polymerisationen vergleichen zu können, wird aus den Zeit/Umsatz-Kurven die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gemäß einer Reaktion erster Ordnung berechnet.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der vorlie-

35 genden Erfindung, ohne jedoch deren Umfang zu beschränken.

Als Modifier kommen die folgenden Verbindungen zum Einsatz:

TEE = 1,1,2-Triethoxyethan

DEME = 1,1-Diethoxy-2-methoxyethan

Beispiel 1

In einen 2-l-Stahlautoklaven werden unter Stickstoffatmosphäre 700 g Heptan, 75 g (1,10 mol) Isopren und 0,689 g TEE (4,25 mmol) als Modifier eingefüllt. Nach der Temperierung auf 70 °C wird der Reaktorinhalt nach der Zugabe von 1 ml 1%iger benzolischer o-Phenanthrolin-Lösung mit 0,4 mmol n-Butyllithium (14%ige Lösung in Hexan) bis zum Farbumschlag austitriert und die Polymerisation durch Zugabe von 0,85 mmol n-Butyllithium gestartet. Die Polymerisationstemperatur wird isotherm bei 70 °C gehalten. Nach 30 Minuten wird eine Probe gezogen und der Umsatz bestimmt. Die Polymerisation wird nach zwei Stunden abgebrochen. Das 3,4-Polyisopren wurde mit 0,5 % BKF stabilisiert und durch Fällung mit Isopropanol/Methanol und anschließende Trocknung bei 50 °C aufgearbeitet.

Beispiel 2

In einen 2-l-Stahlautoklaven werden unter Stickstoffatmosphäre 700 g Heptan, 75 g (1,10 mol) Isopren und 0,629 g DEME (4,25 mmol) als Modifier eingefüllt. Nach der Temperierung auf 70 °C wird der Reaktorinhalt nach der Zugabe von 0,95 ml 1%iger benzolischer o-Phenanthrolin-Lösung mit 0,4 mmol n-Butyllithium (14%ige Lösung in Hexan) bis zum Farbumschlag austitriert und die Polymerisation durch Zugabe von 0,85 mmol n-Butyllithium gestartet. Die Polymerisationstemperatur wird isotherm bei 70 °C gehalten. Nach 30 Minuten wird eine Probe gezogen und der Umsatz bestimmt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Polymerisation von Isopren bei 70 °C

Molverhältnis Modifier/n-BuLi = 5/1

	Modifier	Polyisopren			Ausbeute		k·1.000 (1/min)	Zeit bis 97 % Umsatz min
		1,2	3,4	1,4	%	nach min		
Beispiel 1	TEE	7	57	36	96	30	110	31,5
Beispiel 2	DEME	6	55	39	95	30	100	34,7

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls gekoppelten blockfreien Polymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen oder Copolymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen durch anionische Polymerisation in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysatorsystems,

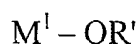
dadurch gekennzeichnet,

daß das Katalysatorsystem

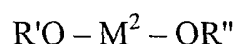
- (a) mindestens eine lithiumorganische Verbindung als Initiator,
- (b) mindestens eine polare mehrzählige Acetalverbindung als Modifizier und
- (c) gegebenenfalls mindestens ein Alkoholat

umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoholat ein Alkoholat der folgenden allgemeinen Formel



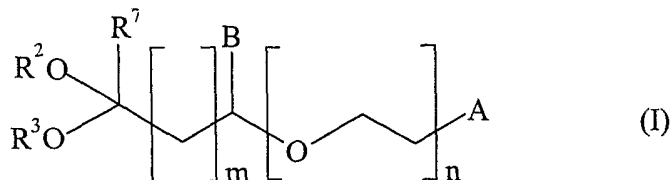
oder



eingesetzt wird, wobei

- M^1 ein Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, Kalium oder Natrium, bezeichnet;
- M^2 ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium oder Magnesium, bezeichnet; und
- R' und R'' , jeweils unabhängig voneinander, einen Alkyl-, Aryl-, Arylalkylrest oder einen Kohlenwasserstoffrest, welcher Sauerstoff und/oder Stickstoff enthält, bezeichnen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Modifier die folgenden Alkylacetale gemäß der allgemeinen Formel (I)



5

eingesetzt werden, wobei:

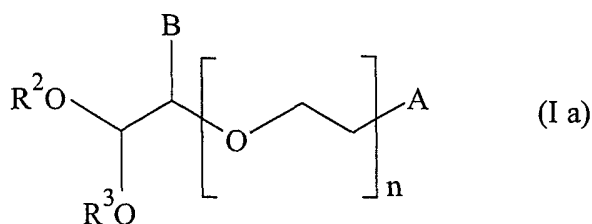
- A einen Rest $-OR^1$ oder einen Rest $-NR^4R^5$ bezeichnet, wobei R^1 , R^4 und R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnen;
- B einen C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen Rest $-OR^6$ mit $R^6 = C_1$ - C_4 -Alkyl bezeichnet oder Wasserstoff ist;
- R^7 einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnet oder Wasserstoff ist;
- R^2 und R^3 , jeweils unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkylreste darstellen oder aber R^2 und R^3 miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Alkylengruppe, insbesondere eine Ethylen-, Propylen- oder Butylengruppe, bilden, um einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring (1,3-Dioxolan-, 1,3-Dioxan- oder 1,3-Dioxepanring) auszubilden;
- m gleich 0 oder 1 ist; und
- n gleich 0, 1 oder 2 ist;

20

jedoch mit der Maßgabe, daß A einen Rest $-OR^1$, wie zuvor definiert, und B einen Rest $-OR^6$, wie zuvor definiert, bezeichnet, wenn $n = 0$ und $m = 0$ gilt.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Modifier die folgenden Alkylacetale gemäß der allgemeinen Formel (I a)



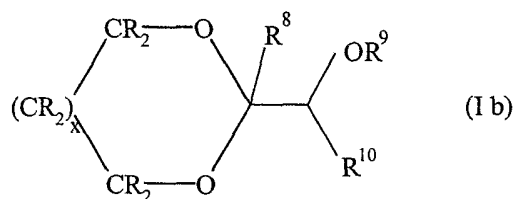
eingesetzt werden, wobei

- 5 • A einen Rest $-OR^1$ oder einen Rest $-NR^4R^5$ bezeichnet, wobei R^1 , R^4 und R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnen;
 - B einen C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen Rest $-OR^6$ mit $R^6 = C_1$ - C_4 -Alkyl bezeichnet oder Wasserstoff ist;
 - R^2 und R^3 , jeweils unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkylreste darstellen; und
 - 10 • n gleich 0, 1 oder 2 ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R^1 bis R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen Methyl- oder Ethylrest, vorzugsweise einen Ethylrest, darstellen, der Rest B Wasserstoff bezeichnet und n gleich 0 oder 1 ist.
- 15
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylreste R^1 bis R^5 , jeweils unabhängig voneinander, einen Methyl- oder Ethylrest darstellen, der Rest A eine Gruppe $-OR^1$, wie zuvor definiert, bedeutet, der Rest B Wasserstoff bezeichnet und n gleich 0 oder 1 ist.
- 20
7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Modifier Alkylacetale eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus der Gruppe von 1,1,2-Triethoxyethan, 1,1-Diethoxy-2-methoxyethan, 1-Ethoxy-1,2-dimethoxyethan, 1,1,2-Trimethoxyethan, 2-Ethoxy-1,1-dimethoxyethan, 1,2-Diethoxy-1-methoxyethan und (2-Methoxyethoxy)-acetaldehyddimethylacetal.
- 25

8. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Modifier Alkylacetale eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus der Gruppe von 1,1,2,2-Tetraethoxyethan, 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, 1,1,3,3-Tetraethoxypropan und 1,1,3,3-Tetramethoxypropan.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Modifier die folgenden substituierten 1,3-Dioxolane gemäß der allgemeinen Formel (I b)



10

eingesetzt werden, wobei der Rest R unabhängig voneinander einen C₁-C₄-Alkylrest oder Wasserstoff bezeichnet, x gleich 0, 1 oder 2 ist und die Reste R⁸, R⁹ und R¹⁰, jeweils unabhängig voneinander, C₁-C₄-Alkylreste darstellen.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R⁸ einen Methyl- oder Ethylrest, vorzugsweise einen Methylrest, darstellt, die Reste R⁹ und R¹⁰, jeweils unabhängig voneinander, Methyl- oder Ethylreste darstellen, der Rest R Wasserstoff ist und x gleich 0 ist.

20

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Modifier ausgewählt ist aus 2,2-Dimethoxymethyl-1,3-dioxolan und 2,2-Diethoxymethyl-1,3-dioxolan.

25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholate von Alkoholen abgeleitet sind, welche aus der Gruppe der folgenden Alkohole ausgewählt sind: Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, 2-(2-(Dimethylamino)ethyl)-methylaminoethanol, 2-(2-(Dimethylamino)ethoxy)ethanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, 2-Hy-

30

droxymethyl-1,3-dioxolan, N-(2-Hydroxyethyl)-morpholin, tert.-Butanol, 2,2-Diethoxyethanol oder 2,2-Dimethoxyethanol.

- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorsystem kein Alkoholat (c) umfaßt und/oder daß die Modifier (b), wie in den Ansprüchen 1 bis 11 definiert, allein, ohne gleichzeitige Gegenwart eines Alkoholats (c), mit dem lithiumorganischen Initiator eingesetzt werden.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Initiator/Alkoholat im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 1, liegt.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei konstanter Temperatur oder ansteigender Temperatur, insbesondere im Temperaturbereich von 40 °C bis 150 °C, bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 70 °C, durchgeführt wird und/oder daß die Polymerisation als Batchprozeß oder als kontinuierliche Polymerisation durchgeführt wird.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoholat 2,2-Diethoxyethanol oder 2,2-Dimethoxyethanol eingesetzt wird, insbesondere wobei in diesem Fall das Alkoholat (c) allein, ohne Modifier (b), eingesetzt werden kann, wobei Styrol, Butadien und/oder Isopren in diesem Fall als Monomere besonders bevorzugt eingesetzt werden.
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die folgende Monomergemische eingesetzt werden, wobei sich die Prozentangaben jeweils auf das Gewicht der Mischung beziehen:
- 30 (i) Gemisch aus Isopren und bis zu 75 Gew.-% Butadien
- (ii) Gemisch aus Isopren und bis zu 50 Gew.-% Styrol
- 35 (iii) Gemisch aus Butadien und bis zu 50 Gew.-% Styrol

(iv) Gemisch aus 15 bis 75 Gew.-% Butadien, 20 bis 85 Gew.-% Isopren und bis zu 50 Gew.-% Styrol.

- 5
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Modifier, wie in den Ansprüchen 1 bis 11 definiert, in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden können und/oder daß Modifier, wie in den Ansprüchen 1 bis 11 definiert, über den Verlauf der Polymerisation dosiert zugegeben werden, insbesondere wobei eine zwei- bis dreimalige Dosierung besonders bevorzugt wird, und/oder daß das Molverhältnis Modifier/Initiator insbesondere im Bereich von 0,1 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 5 : 1, liegt.
- 10
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polymerisationsansatz zum Ende der Reaktion ein Kupplungsmittel zusetzt.
- 15
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupplungsmittel Aromaten mit mehreren Vinylgruppen, Alkylaromaten mit mehreren Vinylgruppen, wie Di- oder Trivinylbenzol, oder Siliciumtetrachlorid oder Zinntetrachlorid einsetzt.
- 20
21. Polymerisate, herstellbar gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20.
- 25
22. Verwendung der gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20 erhältlichen Polymerisate zur Herstellung von Dämpfungsmaterialien, Reifen und Reifenbauteilen, wie Reifenauflflächen oder -seitenwänden.
- 30
23. Verwendung der gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20 erhältlichen Polymerisate zur Herstellung von technischen Gummiartikeln.
24. Verwendung der gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20 erhältlichen Polymerisate zur Modifizierung von Kunststoffen.

25. Verwendung des Katalysatorsystems, wie in den Ansprüchen 1 bis 20 definiert, zur Herstellung von (Co-)Polymeren auf Basis von konjugierten Dienen und gegebenenfalls monovinylaromatischen Verbindungen.
- 5 26. Verwendung des Katalysatorsystems, wie in den Ansprüchen 1 bis 20 definiert, für die anionische Polymerisation, insbesondere für die anionische Polymerisation von mindestens zwei Monomeren aus der Gruppe von Butadien, Isopren und Styrol.
- 10 27. Dämpfungsmaterialien, Reifen und Reifenbauteile, wie Reifenlaufflächen oder -seitenwände, sowie technische Gummiartikel, hergestellt auf Basis von gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20 erhältlichen Polymerisaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F136/08 C08F4/54 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) IPC 7 C08F				
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, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DE 102 43 618 A (HELLERMANN WALTER) 5 June 2003 (2003-06-05)	1-4,7, 13,15, 17-27		
Y	page 2, lines 50-67 page 3, paragraphs 12,13 page 4; figures e,h page 7, paragraphs 21,23-27 page 8, paragraph 33 examples 1,9	12,14		
X	US 4 329 439 A (LOHR JR DELMAR F) 11 May 1982 (1982-05-11) column 2, lines 35-58 column 3, lines 41-66 column 4, lines 33-58	1-5,13, 15,17, 18,21, 25,26		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents : <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 *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 *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. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*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 *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 *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. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*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 *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 *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. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
17 January 2005	07/02/2005			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Denis, C			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011107

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 359 088 B1 (ZUPPO III JOHN ROBERT ET AL) 19 March 2002 (2002-03-19) column 3, lines 9-32 column 6, line 62 - column 7, line 19 column 7, lines 42-65 column 8, lines 38-55	12
Y	EP 0 764 688 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 26 March 1997 (1997-03-26) page 4, lines 6-9 page 5, lines 23-40	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/011107

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10243618 A	05-06-2003	DE 10243618 A1 WO 2004014966 A1 WO 03044065 A2 EP 1453869 A2	05-06-2003 19-02-2004 30-05-2003 08-09-2004
US 4329439 A	11-05-1982	US 4280927 A	28-07-1981
US 6359088 B1	19-03-2002	US 2002045720 A1 BR 9904358 A CA 2282068 A1 DE 69921576 D1 EP 0990670 A1 GB 2342096 A , B	18-04-2002 16-01-2001 01-04-2000 09-12-2004 05-04-2000 05-04-2000
EP 0764688 A	26-03-1997	US 5534592 A CA 2168703 A1 DE 69606746 D1 DE 69606746 T2 EP 0764688 A1 JP 9132609 A US 5654384 A US 5620939 A US 5677402 A US 5906956 A	09-07-1996 23-03-1997 30-03-2000 31-08-2000 26-03-1997 20-05-1997 05-08-1997 15-04-1997 14-10-1997 25-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011107

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F136/08 C08F4/54 B60C1/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F		
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, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 43 618 A (HELLERMANN WALTER) 5. Juni 2003 (2003-06-05)	1-4, 7, 13, 15, 17-27
Y	Seite 2, Zeilen 50-67 Seite 3, Absätze 12, 13 Seite 4; Abbildungen e, h Seite 7, Absätze 21, 23-27 Seite 8, Absatz 33 Beispiele 1, 9	12, 14
X	US 4 329 439 A (LOHR JR DELMAR F) 11. Mai 1982 (1982-05-11)	1-5, 13, 15, 17, 18, 21, 25, 26
	Spalte 2, Zeilen 35-58 Spalte 3, Zeilen 41-66 Spalte 4, Zeilen 33-58	
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>
	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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. Januar 2005		07/02/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Denis, C

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011107

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 359 088 B1 (ZUPPO III JOHN ROBERT ET AL) 19. März 2002 (2002-03-19) Spalte 3, Zeilen 9-32 Spalte 6, Zeile 62 - Spalte 7, Zeile 19 Spalte 7, Zeilen 42-65 Spalte 8, Zeilen 38-55	12
Y	EP 0 764 688 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 26. März 1997 (1997-03-26) Seite 4, Zeilen 6-9 Seite 5, Zeilen 23-40	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011107

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10243618	A	05-06-2003	DE 10243618 A1	05-06-2003
			WO 2004014966 A1	19-02-2004
			WO 03044065 A2	30-05-2003
			EP 1453869 A2	08-09-2004
US 4329439	A	11-05-1982	US 4280927 A	28-07-1981
US 6359088	B1	19-03-2002	US 2002045720 A1	18-04-2002
			BR 9904358 A	16-01-2001
			CA 2282068 A1	01-04-2000
			DE 69921576 D1	09-12-2004
			EP 0990670 A1	05-04-2000
			GB 2342096 A , B	05-04-2000
EP 0764688	A	26-03-1997	US 5534592 A	09-07-1996
			CA 2168703 A1	23-03-1997
			DE 69606746 D1	30-03-2000
			DE 69606746 T2	31-08-2000
			EP 0764688 A1	26-03-1997
			JP 9132609 A	20-05-1997
			US 5654384 A	05-08-1997
			US 5620939 A	15-04-1997
			US 5677402 A	14-10-1997
			US 5906956 A	25-05-1999