

(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  
19. November 2009 (19.11.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/138349 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*C08C 19/04* (2006.01) *C08L 19/00* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/055495
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Mai 2009 (06.05.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2008 023 885.6 16. Mai 2008 (16.05.2008) 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, 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, 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, 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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



**WO 2009/138349 A1**

(54) Title: FUNCTIONALISED DIENE RUBBERS WITH A HIGH VINYL AROMATIC CONTENT

(54) Bezeichnung: FUNKTIONALISIERTE HOCHVINYLAROMATEN-HALTIGE DIENKAUSCHUKE

(57) Abstract: The invention relates to functionalised diene rubbers with a high vinyl aromatic content and to the production thereof, to rubber mixtures containing said functionalised diene rubbers with a high vinyl aromatic content and to their use in the production of vulcanised rubber products.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte hochvinylaromaten-haltige Dienkautschuke und deren Herstellung, Kautschukmischungen, enthaltend diese funktionalisierten hochvinylaromaten-haltigen Dienkautschuke sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten.

### **Funktionalisierte hochvinylaromaten-haltige Dienkautschuke**

Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte hochvinylaromaten-haltige Dienkautschuke und deren Herstellung, Kautschukmischungen, enthaltend diese funktionalisierten hochvinylaromaten-haltigen 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.

Bei Reifen wird als eine wichtige Eigenschaft eine gute Haftung auf trockener und nasser 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 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 bei höheren Temperaturen eingesetzt. Andererseits sind zur Verbesserung der Nassrutschfestigkeit Kautschuke mit einem hohen Dämpfungsfaktor bei niedrigen Temperaturen von Vorteil. Um dieses komplexe Anforderungsprofil zu erfüllen, werden Mischungen aus 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 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 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, 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 Copolymere liegt in der aufwändigen  
5 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  
10 besonders vorteilhafte Wechselwirkungen mit polaren Gruppen an der Oberfläche des zugesetzten Füllstoffes, wie Ruß oder Silica, auszubilden vermögen, können nicht eingesetzt werden. Aus EP-A 1 000 971 sind höher funktionalisierte, carboxylgruppenhaltige Copolymere aus Vinylaromaten und Dienen mit einem Gehalt an 1,2-gebundenem Dien (Vinylgehalt) bis 60 % und einem Gehalt an gebundenen Vinylaromaten bis 40 % bekannt. Die Einführung der funktionellen Gruppen erfolgt  
15 nach Beendigung der anionischen Polymerisation durch Addition entsprechender Reagenzien an die Kautschukdoppelbindungen entlang der Polymerkette. Auf diese Weise ist es möglich, einen höheren Funktionalisierungsgrad zu erreichen als mit einer Endgruppenmodifizierung, und es können funktionelle Gruppen eingeführt werden, die Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden vermögen. Solche funktionellen Gruppen bilden besonders vorteilhafte Wechselwirkungen mit den  
20 polaren Gruppen an der Oberfläche des zugesetzten Füllstoffes.

Es ist bekannt, dass sich die Rutschfestigkeit von Reifen durch die Verwendung von Styrol-Butadien-Copolymeren mit hohem Styrolgehalt in der Reifenlauffläche verbessern lässt, wie z.B. in US-A 5082901 und US-A 7193004 beschrieben. Die Verbesserung der Rutschfestigkeit geht aber für gewöhnlich einher mit einer Erhöhung des Rollwiderstands. Derartige Styrol-Butadien-  
25 Copolymere mit hohem Styrolgehalt werden deshalb bevorzugt für Rennreifen und Hochleistungsreifen verwendet, bei denen eine gute Haftung auch bei hoher Geschwindigkeit entscheidend ist und der hohe Rollwiderstand eine geringere Rolle spielt.

Es bestand daher die Aufgabe, Kautschukmischungen bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen und über eine hohe Rutschfestigkeit und über einen geringen  
30 Rollwiderstand verfügen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen funktionalisierten hochvinylaromatenhaltigen Dienkautschuke, eingearbeitet in Reifen, diese Eigenschaften aufweisen und eine Verbesserung sowohl in der Nassrutschfestigkeit als auch im Rollwiderstand und im Abrieb im Vergleich zu funktionalisierten Dienkautschuken mit niedrigerem  
35 Vinylaromatengehalt aufweisen. Die erfindungsgemäßen Kautschuke zeigen auch überlegene Eigenschaften gegenüber hochvinylaromatenhaltigen nicht funktionalisierten Dienkautschuken.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neue funktionalisierte hochvinylaromatenhaltige Dienkautschuke, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Gehalt an einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren von 30 bis 60 Gewichts-%, vorzugsweise 30 bis 45 Gewichts-%, und einen Gehalt an Dienen von 40 bis 70 Gewichts-%, vorzugsweise 55 bis 70 Gewichts-% besitzen, 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 3 Gewichts-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gewichts-% an gebundenen funktionellen Gruppen und/oder deren Salzen, bezogen auf 100 Gewichts-% Dienkautschuk, aufweist.

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

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.

Die erfindungsgemäßen Kautschuke auf Basis von Dienen und vinylaromatischen Monomeren, die einen Gehalt von 0,02 bis 3 Gewichts-% an gebundenen funktionellen Gruppen besitzen, weisen vorzugsweise mittlere Molgewichte (Zahlenmittel) von 50 000 bis 2 000 000 g/mol, bevorzugt 100 000 bis 1 000 000 g/mol und Glasübergangstemperaturen von  $-60^{\circ}\text{C}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ , sowie Mooney-Viskositäten ML 1+4 ( $100^{\circ}\text{C}$ ) von 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150 auf.

Als funktionelle Gruppen und/oder deren Salze können die erfindungsgemäßen Kautschuke Gruppen wie Carboxyl-, Hydroxyl-, Amin-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid- oder Sulfonsäuregruppen tragen. Bevorzugt sind Carboxyl- oder Hydroxyl-Gruppen. Als Salze sind bevorzugt Alkali-, Erdalkali-, Zink- und Ammoniumcarboxylate sowie Alkali-, Erdalkali-, Zink- und Ammoniumsulfonate.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das vinylaromatische Monomer Styrol, das Dien 1,3-Butadien und die funktionelle Gruppe Carboxyl oder Hydroxyl.

Die erfindungsgemäßen Kautschuke werden dabei vorzugsweise durch Copolymerisation von Dienen und vinylaromatischen Monomeren in Lösung und anschließender Einführung von funktionellen Gruppen hergestellt.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke, nach dem die Diene und vinylaromatischen Monomere in Lösung zu Kautschuk copolymerisiert werden, anschließend die funktionellen Gruppen oder deren Salze in den Dienkautschuk eingeführt werden und dann das Lösungsmittel mit heißem Wasser und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 50 bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt wird.

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 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 und tert.-Butoxyethoxyethan. Derartige Lösungspolymerisationen sind bekannt und z.B. in I. Franta *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, Seite 113 – 131, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Band XIV/1 Seiten 645 bis 673 oder im Band E 20 (1987), Seiten 114 bis 134 und Seiten 134 bis 153 sowie in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), Seiten 53-108 beschrieben.

Als Lösungsmittel werden dabei vorzugsweise 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 eingesetzt. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Bevorzugt sind Cyclohexan und n-Hexan. Ebenfalls möglich ist die Abmischung mit polaren Lösungsmitteln.

Die Menge an Lösungsmittel beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise 1000 bis 100 g, bevorzugt 700 bis 200 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 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

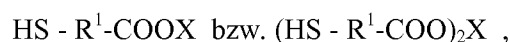
4 Stunden, durchgeführt. Sie kann sowohl bei Normaldruck als auch bei erhöhtem Druck (1 bis 10 bar) durchgeführt werden.

Die funktionellen Gruppen werden dabei nach dem Stand der Technik in ein- oder mehrstufigen Reaktionen durch Addition entsprechender Funktionalisierungsreagenzien an die Doppelbindungen des Kautschuks oder durch Abstraktion allylischer Wasserstoffatome und anschließender Reaktion mit Funktionalisierungsreagenzien eingeführt.

Die Carboxylgruppen können auf verschiedene Arten in den Kautschuk eingeführt werden. So z.B. dass metallierten Kautschuken Carboxyl-liefernde Verbindungen, wie beispielweise  $\text{CO}_2$ , zugesetzt werden, oder durch die im Stand der Technik bekannte Übergangsmetall-katalysierte Hydrocarboxylierung oder indem man den Kautschuk mit carboxylgruppenhaltigen Verbindungen, beispielsweise carboxylgruppenhaltigen Mercaptanen, behandelt.

Die Bestimmung des Carboxylgruppengehalts kann nach bekannten Methoden, wie z.B. Titration der freien Säure, Spektroskopie oder Elementanalyse erfolgen.

Bevorzugt erfolgt die Einführung der Carboxylgruppen in den Kautschuk nach erfolgter Polymerisation der eingesetzten Monomere in Lösung durch Umsetzung der erhaltenen Polymerisate, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern, mit Carboxylmercaptanen der Formel



worin

$\text{R}^1$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkyl- oder -Alkenylengruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 3 weiteren Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, oder für eine Arylgruppe steht, und

$\text{X}$  für Wasserstoff oder für ein Metallion, wie z.B. Li, Na, K, Mg, Zn, Ca oder ein, gegebenenfalls mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkyl-, -Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituiertes Ammoniumion steht.

Bevorzugte Carboxylmercaptane sind Thioglykolsäure, 2-Mercaptopropionsäure (Thiomilchsäure), 3-Mercaptopropionsäure, 4-Mercaptobuttersäure, Mercaptohexansäure, Mercaptooctansäure, Mercaptodecansäure, Mercaptoundecansäure, Mercaptododecansäure, Mercaptooctadecansäure, 2-Mercaptobernsteinsäure sowie deren Alkali-, Erdalkali-, Zink- oder Ammoniumsalze. Besonders bevorzugt werden 2- und 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobuttersäure und 2-

5 Mercaptobernsteinsäure sowie deren Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Zink- oder Ammoniumsalze eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird 3-Mercaptopropionsäure sowie deren Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Zink- oder Ammonium-, Ethylammonium-, Diethylammonium-, Triethylammonium-, Stearylammmonium- und Cyclohexylammoniumsalze.

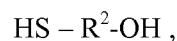
10 Im allgemeinen führt man die Reaktion der Carboxylmercaptane mit dem Kautschuk in einem Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzol und/oder Toluol bei Temperaturen von 40 bis 150°C, in Gegenwart von Radikalstartern, z.B. Peroxiden, insbesondere Acylperoxiden, wie Dilauroylperoxid und Dibenzoylperoxid, und Ketalperoxiden, wie 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, ferner Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril, Benzpinakolsilylethern oder in Gegenwart von Photoinitiatoren und sichtbarem oder UV-Licht durch.

Die Menge an einzusetzenden Carboxylmercaptanen richtet sich nach dem gewünschten Gehalt an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salzen in dem erfindungsgemäßen Dienkautschuk.

15 Die Carbonsäuresalze können auch nach der Einführung der Carbonsäuregruppen in den Kautschuk durch deren Neutralisation hergestellt werden.

20 Die Hydroxylgruppen können z.B. in den Kautschuk eingeführt werden dadurch, dass man den Kautschuk epoxidiert und die Epoxygruppen anschließend ringöffnet, den Kautschuk hydroboriert und anschließend mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung versetzt oder indem man den Kautschuk mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, beispielsweise hydroxylgruppenhaltigen Mercaptanen behandelt.

25 Bevorzugt erfolgt die Einführung der Hydroxylgruppen in den Kautschuk nach erfolgter Polymerisation der eingesetzten Monomere in Lösung durch Umsetzung der erhaltenen Polymerisate, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern, mit Hydroxylmercaptanen der Formel



worin

30  $\text{R}^2$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkylen- oder -Alkenylengruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 3 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann, oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder Arylsubstituenten aufweisen kann, oder für eine Arylgruppe steht.

Bevorzugte Hydroxylmercaptane sind Thioethanol, 2-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropanol, 4-Mercaptobutanol, 6-Mercaptohexanol, Mercaptooctanol, Mercaptodecanol, Mercaptododecanol, Mercaptohexadecanol, Mercaptooctadecanol. Besonders bevorzugt werden Mercaptoethanol, 2- und 3-Mercaptopropanol und Mercaptobutanol.

- 5 Im Allgemeinen führt man die Reaktion der Hydroxylmercaptane mit dem Kautschuk in einem Lösungsmittel in derselben Weise wie für die Carboxylmercaptane beschreiben durch.

Carbonsäurester- und Aminogruppen können in entsprechender Weise aus Mercapto-carbonsäureestern und Mercaptoaminen der allgemeinen Formel



- 10 eingeführt werden, worin

$\text{R}^3$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ -Alkylen- oder -Alkylengruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 3 weiteren Carbonsäureester oder Aminogruppen substituiert sein kann, oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, oder für eine Arylgruppe steht, und

- 15  $\text{R}^4$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ -Alkyl- oder -Alkenylgruppe steht, die gegebenenfalls durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, oder eine Phenylgruppe darstellt, die bis zu 5 Alkylsubstituenten oder aromatische Substituenten aufweisen kann,

- 20  $\text{R}^5, \text{R}^6$  für Wasserstoff oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ -Alkyl- oder -Alkenylgruppe steht, die gegebenenfalls durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, oder eine Phenylgruppe darstellt, die bis zu 5 Alkylsubstituenten oder aromatische Substituenten aufweisen kann.

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

- 30 Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen alle bekannten in der 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  
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.  
5 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  
Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20-400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von  
10-400 nm;
- 10 - natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure;
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln;
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;
- Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
- 15 - 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  
20 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  
25 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 N 110-, N 219-, N 220-, N 231-, N 234-, N 242-,  
N 294-, N 326-, N 327-, N 330-, N 332-, N 339-, N 347-, N 351-, N 356-, N 358-, N 375-,  
N 472-, N 539-, N 550-, N 568-, N 650-, N 660-, N 754-, N 762-, N 765-, N 774-, N 787-  
und N 990-Ruße;
- 30 - 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  
5 Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,0:1 bis 50:1 bevorzugt 0,05:1 bis 20:1 liegt. Dies bedeutet vorzugsweise auch 0,05:1 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 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.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können neben dem erwähnten funktionalisierten Dienkautschuk noch andere Kautschuke enthalten, wie Naturkautschuk oder auch andere  
10 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.

15 Zusätzliche Kautschuke sind beispielsweise Naturkautschuk sowie Synthesekautschuk.

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

BR - Polybutadien

ABR - Butadien/Acrylsäure-C<sub>1-4</sub>-Alkylester-Copolymere

CR - Polychloropren

20 IR - Polyisopren

SBR - Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60,  
vorzugsweise 20-50 Gew. %

IIR - Isobutylen-Isopren-Copolymerisate

NBR - Butadien-Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5-60,  
25 vorzugsweise 10-40 Gew. %

HNBR - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk

EPDM - Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymerisate

5 sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR mit einer Glasktemperatur oberhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$ , 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  $80\%$  sowie deren Mischungen von Interesse.

10 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen noch andere Kautschukhilfsmittel enthalten, die beispielsweise die Verarbeitungseigenschaften der Kautschukmischungen verbessern, der Vernetzung der Kautschukmischungen dienen (Vernetzeragenzien), die chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern, die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff verbessern oder zur Anbindung des Kautschuks an den Füllstoff dienen.

15 Kautschukhilfsmittel sind z.B. Vernetzeragenzien, wie z.B. Schwefel oder Schwefel-liefernde Verbindungen, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Silane, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren.

20 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.

25 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen werden vorzugsweise so hergestellt, dass man zunächst die Polymerisation der genannten Monomere in Lösung vornimmt, die funktionellen Gruppen in den hochvinylaromaten-haltigen 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  $50^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt.

30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird im Anschluss an die Funktionalisierung Füllstoff und/oder Prozessöl und gegebenenfalls weitere Kautschuke und Kautschukhilfsmittel zugegeben. 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 vinylaromatischen Monomere in Lösung zu Kautschuk copolymerisiert, anschließend die funktionellen Gruppen oder deren Salze in den Dienkautschuk eingeführt und danach der lösungsmittelhaltige Kautschuk mit 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 hochstyrolhaltigem Styrol-Butadien-Kautschuk (Vergleichsbeispiel)

5 Ein inertisierter 20L-Reaktor wurde mit 8,5 kg Hexan, 930 g 1,3-Butadien, 570 g Styrol, 10,3 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 1,1 mmol Kalium-tert.-amylat sowie 14 mmol Butyllithium befüllt und der Inhalt auf 70°C erwärmt. Es wurde unter Rühren 1h bei 70°C polymerisiert. Anschließend wurde die Kautschuklösung abgelassen, durch Zugabe von 3 g Irganox® 1520 (2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol von Ciba AG) stabilisiert und das Lösungsmittel durch Strippen mit Wasserdampf entfernt. Die Kautschukkrümel wurden bei 65°C im Vakuum getrocknet.

10 Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 22 Gew.-%; Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 38 Gew.-%, Glasübergangstemperatur (DSC): -34°C; zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  (GPC, PS-Standard): 212000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 1,60

### Beispiel 2: Synthese von funktionalisiertem hochstyrolhaltigem Styrol-Butadienkautschuk

15 (erfindungsgemäß)

Ein inertisierter 20L-Reaktor wurde mit 8,5 kg Hexan, 930 g 1,3-Butadien, 570 g Styrol, 10,3 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 1,1 mmol Kalium-tert.-amylat sowie 16,5 mmol Butyllithium befüllt und der Inhalt auf 70°C erwärmt. Es wurde unter Rühren 1h bei 70°C polymerisiert. Danach wurden 10,6 g 3-Mercaptopropionsäure zugegeben, der Reaktorinhalt auf 105°C erwärmt und anschließend 1,46 mL

20 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (50%-ige Lösung) zugegeben. Es wurde 2 h auf 105°C erwärmt. Anschließend wurde die Kautschuklösung abgelassen, durch Zugabe von 3 g Irganox® 1520 stabilisiert und das Lösungsmittel durch Strippen mit Wasserdampf entfernt. Die Kautschukkrümel wurden bei 65°C im Vakuum getrocknet.

25 Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 22,5 Gew.-%; Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 37,5 Gew.-%, Glasübergangstemperatur (DSC): -32,5°C; zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  (GPC, PS-Standard): 217000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 1,76; COOH-Funktionalisierungsgrad (Titration mit methanolischer KOH-Lösung): 48 meq./kg

### Beispiel 3: Synthese von funktionalisiertem Styrol-Butadienkautschuk mit niedrigerem Styrolgehalt

30 (Vergleichsbeispiel)

Ein inertisierter 20L-Reaktor wurde mit 8,5 kg Hexan, 1122 g 1,3-Butadien, 399 g Styrol, 26,3 mmol tert.-Butoxyethoxyethan, 0,8 mmol Kalium-tert.-amylat sowie 16,1 mmol Butyllithium befüllt und der Inhalt auf 70°C erwärmt. Es wurde unter Rühren 1h bei 70°C polymerisiert. Danach wurden 10,6 g 3-Mercaptopropionsäure zugegeben, der Reaktorinhalt auf 105°C erwärmt und anschließend 2,74 mL

35 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (50%-ige Lösung) zugegeben. Es wurde 2 h auf 105°C erwärmt. Anschließend wurde die Kautschuklösung abgelassen, durch Zugabe von 3 g

Irganox® 1520 stabilisiert und das Lösungsmittel durch Strippen mit Wasserdampf entfernt. Die Kautschukkrümel wurden bei 65°C im Vakuum getrocknet.

Vinyl-Gehalt (IR-spektroskopisch): 38 Gew.-%; Styrol-Gehalt (IR-spektroskopisch): 24 Gew.-%, Glasübergangstemperatur (DSC): -37°C; zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  (GPC, PS-Standard): 239000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 1,62; COOH-Funktionalisierungsgrad (Titration mit methanolischer KOH-Lösung): 55 meq./kg

#### Beispiel 4 a-c: Kautschukmischungen

Es wurden Kautschukmischungen hergestellt, die den hochstyrolhaltigen Styrol-Butadien-Kautschuk aus Beispiel 1 (Kautschukmischung 4a), den erfindungsgemäßen funktionalisierten hochstyrolhaltigen Styrol-Butadien-Kautschuk aus Beispiel 2 (Kautschukmischung 4b) sowie den funktionalisierten Styrol-Butadien-Kautschuk mit niedrigerem Styrolgehalt aus Beispiel 3 (Kautschukmischung 4c) enthalten. Die Mischungsbestandteile sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Mischungen (ohne Schwefel und Beschleuniger) wurden in einem 1,5-L Knetter hergestellt. Die Mischungsbestandteile Schwefel und Beschleuniger wurden anschließend auf einer Walze bei 40°C zugemischt.

Tabelle 1: Mischungsbestandteile (Angaben in phr: Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk)

	Vergleichs- beispiel 4a	Erfindungsge- mäßiges Beispiel 4b	Vergleichs- beispiel 4c
hochstyrolhaltiger Styrol-Butadien-Kautschuk aus Beispiel 1	70	0	0
funktionalisierter hochstyrolhaltiger Styrol-Butadien-Kautschuk aus Beispiel 2	0	70	0
funktionalisierter Styrol-Butadien-Kautschuk mit niedrigerem Styrolgehalt aus Beispiel 3	0	0	70
hoch-cis-haltiges Polybutadien (BUNA™ CB 24 der Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30
Kieselsäure (Ultrasil® 7000)	90	90	90
Ruß (Vulcan® J/N 375)	7	7	7
TDAE-Öl (Vivatec 500)	36,3	36,3	36,3
Zinkseife (Aktiplast GT)	3,5	3,5	3,5
Stearinsäure (Edenor C 18 98-100)	1	1	1
Alterungsschutzmittel (Vulkanox® 4020/LG der Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2
Alterungsschutzmittel (Vulkanox® HS/LG der Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2
Zinkoxid (Zinkweiß Rotsiegel)	2	2	2
Wachs (Antilux 654)	2	2	2
Silan (Si 69® von der Evonik Degussa AG)	7,2	7,2	7,2
Diphenylguanidin (Vulkacit® D/C der Lanxess Deutschland GmbH)	2,2	2,2	2,2
Sulfenamid (Vulkacit® NZ/EGC der Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6
Schwefel (Mahlschwefel 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6
Sulfonamid (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2

Beispiel 5 a-c: Vulkanisateigenschaften

Die Mischungen der Beispiele 4a-c nach Tabelle 1 wurden 20 Minuten bei 160°C vulkanisiert. Die Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate sind in Tabelle 2 als Beispiele 5a-c aufgeführt.

Tabelle 2: Vulkanisateigenschaften

	Vergleichs- beispiel 5a	Erfindungs- mäßiges Beispiel 5b	Vergleichs- beispiel 5c
<b>Styrol-Butadien-Kautschuk im Vulkanisat:</b>			
hochstyrolhaltiger Styrol-Butadien-Kautschuk aus Beispiel 1	X		
funktionalisierter hochstyrolhaltiger Styrol-Butadien-Kautschuk aus Beispiel 2		X	
funktionalisierter Styrol-Butadien-Kautschuk mit niedrigerem Styrolgehalt aus Beispiel 3			X
<b>Vulkanisateigenschaften:</b>			
Rückprallelastizität bei 23°C [%]	28	30	39
Rückprallelastizität bei 60°C [%]	49	58	58,5
tan δ-Maximum (MTS-Amplitudensweep bei 1 Hz, 60°C)	0,202	0,155	0,161
tan δ bei 0°C (dynamische Dämpfung bei 10Hz)	0,306	0,533	0,305
tan δ bei 60°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	0,128	0,096	0,102
Reißdehnung (S2-Probekörper) [%]	586	528	445
Reißspannung (S2-Probekörper) [MPa]	20,4	21,8	20,6
Abrieb (DIN 53516) [mm <sup>3</sup> ]	99	78	81

Für Reifenanwendungen wird ein niedriger Rollwiderstand benötigt, der dann gegeben ist, wenn im Vulkanisat ein hoher Wert für die Rückprallelastizität bei 60°C sowie ein niedriger  $\tan\delta$ -Werte in der dynamischen Dämpfung bei hoher Temperatur (60°C) und ein niedriges  $\tan\delta$ -Maximum im Amplitudensweep gemessen werden. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeichnet sich das Vulkanisat des erfindungsgemäßen Beispiels 5b durch eine hohe Rückprallelastizität bei 60°C, einen niedrigen  $\tan\delta$ -Wert in der dynamischen Dämpfung bei 60°C sowie ein niedriges  $\tan\delta$ -Maximum im Amplitudensweep aus.

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, zeichnet sich das Vulkanisat des erfindungsgemäßen Beispiels 5b durch einen hohen  $\tan\delta$ -Wert in der dynamischen Dämpfung bei 0°C aus.

Des Weiteren ist für Reifenanwendungen eine hohe Abriebfestigkeit notwendig. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeichnet sich das Vulkanisat des erfindungsgemäßen Beispiels 5b durch einen geringen DIN-Abrieb aus.

**Patentansprüche**

1. Funktionalisierte hochvinylaromaten-haltige Dienkautschuke, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Gehalt an einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren von 30 bis 60 Gewichts-% und einen Gehalt an Dienen von 40 bis 70 Gewichts-% besitzen, wobei der  
5 Gehalt an 1,2-gebundenen Dienen (Vinylgehalt) in den Dienen 0,5 bis 95 Gewichts-% beträgt, und 0,02 bis 3 Gewichts-% an gebundenen funktionellen Gruppen und/oder deren Salzen, bezogen auf 100 Gewichts-% Dienkautschuk, vorliegen.
2. Dienkautschuke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das vinylaromatische Monomer Styrol, das Dien 1,3-Butadien und die funktionellen Gruppen Carboxyl- oder Hydroxylgruppen sind.  
10
3. Verfahren zur Herstellung der funktionalisierten hochvinylaromaten-haltigen Dienkautschuke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Copolymerisation der Diene mit den vinylaromatischen Monomeren in Lösung zu Kautschuk die funktionellen Gruppen oder deren Salze in den Dienkautschuk eingeführt werden und das Lösungsmittel mit heißem Wasser und/oder Wasserdampf bei  
15 Temperaturen von 50 bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt wird.
4. Kautschukmischungen, enthaltend Dienkautschuke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich 10 bis 500 Gewichtsteile Füllstoff, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk enthalten.
- 20 5. Kautschukmischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Füllstoffe hochdisperse Kieselsäuren und/oder Ruße enthalten.
6. Verwendung der Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 5 zur Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/055495

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08C19/04 C08L19/00

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 C08K

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 000 971 A (BAYER AG [DE]) 17 May 2000 (2000-05-17) claims 1,5,6; example 11 -----	1-6
X	EP 1 110 973 A (BAYER AG [DE]) 27 June 2001 (2001-06-27) claims 1-6; example 8 -----	1, 4-6
X	DE 100 49 964 A1 (BAYER AG [DE]) 11 April 2002 (2002-04-11) claims 1,5 -----	1, 2, 4-6
X	EP 0 974 616 A (BAYER AG [DE]) 26 January 2000 (2000-01-26) claims 1-5,7; examples 3,4 -----	1, 2, 4-6
	-/--	

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

"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

17 September 2009

Date of mailing of the international search report

30/09/2009

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

Scheunemann, Sven

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/055495

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 14 848 A1 (BAYER AG [DE]) 5 October 2000 (2000-10-05) claims 1-5; example 3 -----	1, 2, 4-6
P, X	WO 2009/034001 A (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; STEINHAUSER NORBERT [DE]; GROSS THOMAS) 19 March 2009 (2009-03-19) the whole document -----	3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/055495

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1000971	A	17-05-2000	CA 2289433 A1	16-05-2000
			JP 2000256513 A	19-09-2000
			US 6365668 B1	02-04-2002
EP 1110973	A	27-06-2001	CA 2328631 A1	20-06-2001
			CN 1300800 A	27-06-2001
			CN 1510060 A	07-07-2004
			DE 19961522 A1	21-06-2001
			JP 2001206906 A	31-07-2001
			KR 20010062526 A	07-07-2001
			MX PA00011413 A	23-05-2002
			US 2002045699 A1	18-04-2002
DE 10049964	A1	11-04-2002	AU 1397402 A	22-04-2002
			WO 0231028 A1	18-04-2002
			US 2002120055 A1	29-08-2002
EP 0974616	A	26-01-2000	CA 2277401 A1	18-01-2000
			JP 2000044734 A	15-02-2000
			US 6252008 B1	26-06-2001
DE 19914848	A1	05-10-2000	AU 4106600 A	23-10-2000
			CA 2364587 A1	12-10-2000
			WO 0059994 A1	12-10-2000
			EP 1169384 A1	09-01-2002
			JP 2002541289 T	03-12-2002
			US 6699937 B1	02-03-2004
WO 2009034001	A	19-03-2009	DE 102007044175 A1	19-03-2009

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055495

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08C19/04 C08L19/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08C C08L C08K

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 000 971 A (BAYER AG [DE]) 17. Mai 2000 (2000-05-17) Ansprüche 1,5,6; Beispiel 11 -----	1-6
X	EP 1 110 973 A (BAYER AG [DE]) 27. Juni 2001 (2001-06-27) Ansprüche 1-6; Beispiel 8 -----	1,4-6
X	DE 100 49 964 A1 (BAYER AG [DE]) 11. April 2002 (2002-04-11) Ansprüche 1,5 -----	1,2,4-6
X	EP 0 974 616 A (BAYER AG [DE]) 26. Januar 2000 (2000-01-26) Ansprüche 1-5,7; Beispiele 3,4 -----	1,2,4-6
	-/--	

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

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. September 2009	30/09/2009

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  Scheunemann, Sven
--	--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055495

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 14 848 A1 (BAYER AG [DE]) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Ansprüche 1-5; Beispiel 3 -----	1,2,4-6
P,X	WO 2009/034001 A (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; STEINHAUSER NORBERT [DE]; GROSS THOMAS) 19. März 2009 (2009-03-19) das ganze Dokument -----	3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055495

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1000971	A	17-05-2000	CA 2289433 A1	16-05-2000
			JP 2000256513 A	19-09-2000
			US 6365668 B1	02-04-2002
EP 1110973	A	27-06-2001	CA 2328631 A1	20-06-2001
			CN 1300800 A	27-06-2001
			CN 1510060 A	07-07-2004
			DE 19961522 A1	21-06-2001
			JP 2001206906 A	31-07-2001
			KR 20010062526 A	07-07-2001
			MX PA00011413 A	23-05-2002
			US 2002045699 A1	18-04-2002
DE 10049964	A1	11-04-2002	AU 1397402 A	22-04-2002
			WO 0231028 A1	18-04-2002
			US 2002120055 A1	29-08-2002
EP 0974616	A	26-01-2000	CA 2277401 A1	18-01-2000
			JP 2000044734 A	15-02-2000
			US 6252008 B1	26-06-2001
DE 19914848	A1	05-10-2000	AU 4106600 A	23-10-2000
			CA 2364587 A1	12-10-2000
			WO 0059994 A1	12-10-2000
			EP 1169384 A1	09-01-2002
			JP 2002541289 T	03-12-2002
			US 6699937 B1	02-03-2004
WO 2009034001	A	19-03-2009	DE 102007044175 A1	19-03-2009