

(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
30. Oktober 2014 (30.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/173706 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08C 19/30 (2006.01) C08F 236/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)
C08C 19/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/057424

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. April 2014 (11.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13165209.1 24. April 2013 (24.04.2013) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: STEINHAUSER, Norbert; Lavendelweg 1,
41539 Dormagen (DE). GROß, Thomas; Holunderweg
12, 42489 Wülfrath (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

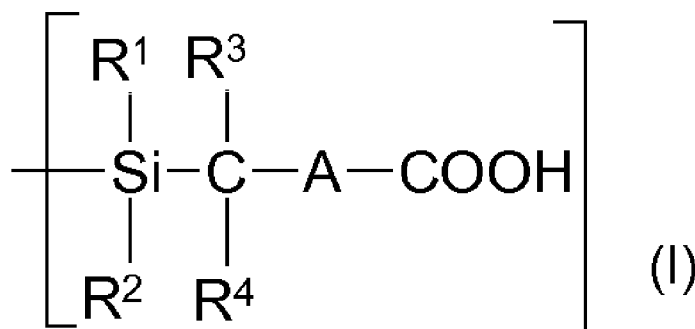
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SILANE-CONTAINING CARBOXY-TERMINATED POLYMERS

(54) Bezeichnung : SILANHALTIGE CARBOXYTERMINIERTE POLYMERE



(57) Abstract: The present invention relates to end-group-functionalized polymers, where these have a silane-containing carboxy group of the formula (I) at the end of the polymer chain, where R¹, R² are identical or different and are H and alkyl, alkoxy, cycloalkyl, cycloalkoxy, aryl, aryloxy, alkaryl, alkaryloxy, aralkyl and aralkoxy moieties which can contain one or more heteroatoms, preferably O, N, S or Si, R³, R⁴ are identical or different and are H and alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl und aralkyl moieties which can contain one or more heteroatoms, preferably O, N, S or Si, and A is a divalent organic moiety which can contain, alongside C and H, one or more heteroatoms, preferably O, N, S or Si.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft endgruppenfunktionalisierte Polymere, wobei diese am Polymerkettenende eine silanhaltige Carboxygruppe der Formel (I) aufweisen, wobei R¹, R² gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- und Aralkoxyreste

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/173706 A1

darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können, R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können, A für einen divalenten organischen Rest steht, der neben C und H ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten kann.

Silanhaltige carboxyterminierte Polymere

Die Erfindung betrifft endgruppenfunktionalisierte Polymere, deren Herstellung und Verwendung.

5 Bei Reifenlaufflächen werden als wichtige Eigenschaften eine gute Haftung auf trockener und nasser Oberfläche, ein geringer Rollwiderstand sowie ein hoher Abriebwiderstand angestrebt. Dabei ist es sehr schwer, die Rutschfestigkeit eines Reifens zu verbessern, ohne gleichzeitig den Rollwiderstand und die Abriebbeständigkeit zu verschlechtern. Ein
10 niedriger Rollwiderstand ist für einen niedrigen Kraftstoffverbrauch von Bedeutung, und eine hohe Abriebbeständigkeit ist der entscheidende Faktor für eine hohe Laufleistung des Reifens.

Nassrutschfestigkeit und Rollwiderstand einer Reifenlauffläche hängen zum großen Teil von den dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Kautschuke ab, die bei der Mischungsherstellung verwendet werden. Zur Erniedrigung des Rollwiderstands werden für die Reifenlauffläche Kautschuke mit einer hohen Rückprallelastizität bei höheren
15 Temperaturen (60°C bis 100°C) eingesetzt. Andererseits sind zur Verbesserung der Nassrutschfestigkeit Kautschuke mit einem hohen Dämpfungsfaktor bei niedrigen Temperaturen (0 bis 23°C) bzw. niedriger Rückprallelastizität im Bereich 0°C bis 23°C von Vorteil. Um dieses komplexe Anforderungsprofil zu erfüllen, werden Mischungen aus verschiedenen Kautschuken in der Lauffläche eingesetzt. Für gewöhnlich werden
20 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 hohen 1,4-cis-Gehalt bzw. einem Styrol-Butadien-Kautschuk mit niedrigem Styrol- und geringem Vinylgehalt oder einem in Lösung hergestellten Polybutadien mit mittlerem 1,4-
25 cis- und niedrigem Vinylgehalt verwendet.

Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuke, besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer
30 Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen unter anderem 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. Wesentliche Beiträge zur Energiedissipation und somit zum Rollwiderstand in Reifenlaufflächen resultieren aus freien Polymerkettenenden und aus dem reversiblen Auf- und Abbau des

Füllstoffnetzwerks, welches der in der Reifenlaufflächenmischung eingesetzte Füllstoff (zumeist Kieselsäure und/oder Ruß) ausbildet.

Die Einführung funktioneller Gruppen an den Polymerkettenenden und/oder an den Polymerkettenanfängen ermöglicht eine physikalische oder chemische Anbindung dieser Polymerkettenenden bzw. -anfänge an die Füllstoffoberfläche. Dadurch wird deren Beweglichkeit eingeschränkt und somit die Energiedissipation bei dynamischer Beanspruchung der Reifenlauffläche verringert. Gleichzeitig können diese funktionellen Gruppen die Dispergierung des Füllstoffes in der Reifenlauffläche verbessern, was zu einer Schwächung des Füllstoffnetzwerkes und damit zu einer weiteren Absenkung des Rollwiderstandes führen kann.

Zu diesem Zweck sind zahlreiche Methoden zur Endgruppenmodifizierung entwickelt worden. Beispielsweise wird in der EP0180141A1 die Verwendung von 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon oder N-Methylcaprolactam als Funktionalisierungsreagenzien beschrieben. Auch die Verwendung von Ethylenoxid und N-Vinylpyrrolidon ist aus EP0864606A1 bekannt. Eine Reihe weiterer möglicher Funktionalisierungsreagenzien sind in US4417029 aufgeführt. Methoden zur Einführung von funktionellen Gruppen an den Polymerkettenanfängen mittels funktioneller anionischer Polymerisationsinitiatoren sind zum Beispiel in EP0513217A1 und EP0675140A1 (Initiatoren mit geschützter Hydroxylgruppe), US20080308204A1 (Thioether enthaltende Initiatoren) sowie in US5792820, EP0590490A1 und EP0594107A1 (Alkalamide von sekundären Aminen als Polymerisationsinitiatoren) beschrieben.

Die Carboxygruppe als stark polarer, zweizähniger Ligand kann besonders gut mit der Oberfläche des Silikafüllstoffes in der Kautschukmischung wechselwirken. Methoden zur Einführung von Carboxygruppen entlang der Polymerkette von in Lösung hergestellten Dienkautschuken sind bekannt und beispielsweise beschrieben in DE2653144A1, EP1000971A1, EP1050545A1, WO2009034001A1. Diese Methoden haben mehrere Nachteile, so zum Beispiel, dass lange Reaktionszeiten benötigt werden, dass ein nur unvollständiger Umsatz der Funktionalisierungsreagenzien erfolgt und dass eine Veränderung der Polymerketten durch Nebenreaktionen wie Verzweigung auftritt. Außerdem ermöglichen diese Methoden nicht die besonders wirkungsvolle Funktionalisierung der Polymerkettenenden.

Die Einführung von Carboxygruppen an den Kettenenden von Dienkautschuken ist ebenfalls beschrieben, so zum Beispiel in US3242129 durch Umsetzung der anionischen Polymerkettenenden mit CO₂. Diese Methode hat den Nachteil, dass die Polymerlösung

mit gasförmigem CO₂ in Kontakt gebracht werden muss, was sich wegen der hohen Viskosität und der dadurch bedingten schlechten Durchmischung als schwierig erweist. Zusätzlich treten schwer zu kontrollierende Kopplungsreaktionen durch Reaktion von mehr als einem Polymerkettenende am Kohlenstoffatom des CO₂ auf. Diese Kopplung
5 kann durch sequentielle Umsetzung der carbanionischen Polymerkettenenden zuerst mit Ethylenoxid oder Propylenoxid und anschließende Reaktion der nun alkoxidischen Polymerkettenenden mit einem zyklischen Anhydrid vermieden werden (US4465809). Aber auch hier hat man den Nachteil, dass gasförmiges und zudem sehr toxisches Ethylenoxid oder Propylenoxid in die hochviskose Kautschuklösung eingebracht werden
10 muss. Darüber hinaus bilden sich durch Reaktion der alkoxidischen Kettenenden mit dem zyklischen Anhydrid hydrolyseanfällige Esterbindungen, die bei der Aufarbeitung und beim späteren Einsatz gespalten werden können.

Insbesondere Silane und Cyclosiloxane mit in der Summe mindestens zwei Halogen- und/oder Alkoxy- und/oder Aryloxysubstituenten an Silicium eignen sich gut zur
15 Endgruppenfunktionalisierung von Dienkautschuken, da einer der genannten Substituenten am Si-Atom leicht in einer schnellen Substitutionsreaktion durch ein anionisches Dienpolymerkettenende ausgetauscht werden kann und der bzw. die weiteren der zuvor genannten Substituenten an Si als funktionelle Gruppe zur Verfügung steht, welche, gegebenenfalls nach Hydrolyse, mit dem Füllstoff der
20 Reifenlaufflächenmischung wechselwirken kann. Beispiele für derartige Silane finden sich in US3244664, US4185042, EP0778311A1 und US20050203251A1.

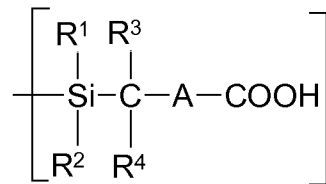
Diese Silane weisen in der Regel funktionelle Gruppen auf, die direkt an das Si-Atom gebunden sind oder über einen Spacer mit Si verbunden sind und die mit der Oberfläche des Silikafüllstoffes in der Kautschukmischung wechselwirken können. Bei diesen
25 funktionellen Gruppen handelt es sich in der Regel um Alkoxygruppen oder Halogene direkt an Si, sowie um tertiäre Aminosubstituenten, die über einen Spacer an Si gebunden sind. Nachteile dieser Silane sind die mögliche Reaktion mehrerer anionischer Polymerkettenenden pro Silanmolekül, Abspaltung störender Komponenten und Kopplung unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen bei der Aufarbeitung und Lagerung. Die
30 Einführung von Carboxygruppen mittels dieser Silane ist nicht beschrieben.

WO2012/065908A1 beschreibt 1-Oxa-2-silacycloalkane als
Funktionalisierungsreagenzien zur Einführung von Hydroxyendgruppen an
Dienpolymeren. Diese 1-Oxa-2-silacycloalkane weisen die Nachteile der im vorigen
Absatz beschriebenen Silane, wie Reaktion mehrerer anionischer Polymerkettenenden
35 pro Silanmolekül, Abspaltung störender Komponenten und Kopplung unter Ausbildung

von Si-O-Si-Bindungen bei der Aufarbeitung und Lagerung, nicht auf. Allerdings ermöglichen auch diese Funktionalisierungsreagenzien nicht die Einführung von Carboxygruppen an den Polymerkettenenden.

5 Es bestand daher die Aufgabe, carboxyterminierte Polymere bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen und es insbesondere ermöglichen, die gute Reaktivität von Silanen mit anionischen Polymerkettenenden zu nutzen.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden endgruppenfunktionalisierte Polymere vorgeschlagen, welche am Polymerkettenende eine silanhaltige Carboxygruppe der Formel (I)



(I)

10

aufweisen, wobei

R¹, R² gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder Aralkoxyreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

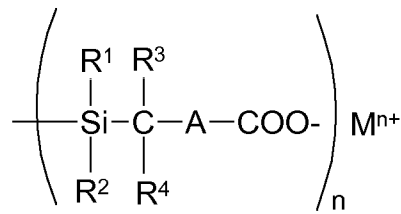
15

R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

A für einen divalenten organischen Rest steht, der neben C und H ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten kann.

20

Bevorzugt können die erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere als Carboxylate vorliegen mit Endgruppen der Formel (II):



(II)

wobei

- 5 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder Aralkoxyreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,
- R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,
- 10 A für einen divalenten organischen Rest steht, der neben C und H ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten kann,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,
- M ein Metall oder Halbmetall der Wertigkeit 1 bis 4 ist, vorzugsweise Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Sn, Si, Zr, V, Mo oder W.
- 15 Bevorzugte Polymere zur Herstellung der erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere sind Dienpolymere und durch Copolymerisation von Dienen mit vinylaromatischen Monomeren erhältliche Dien-Copolymere.
- Als Diene sind 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1,3-butadien und/oder 1,3-Hexadien bevorzugt. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und/oder Isopren eingesetzt.
- 20 Als vinylaromatische Comonomere können beispielsweise Styrol, o-, m- und/oder p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol, α-Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol und/oder Divinylnaphthalin verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Die Herstellung dieser Polymere 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
5 Koordinationskatalysatoren sind solche auf Basis Ni, Co, Ti, Zr, Nd, V, Cr, Mo, W oder Fe.

Initiatoren für die anionische Lösungspolymerisation sind solche auf Alkali- oder Erdalkalimetallbasis, beispielsweise Methyllithium, Ethyllithium, Isopropyllithium, *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, Pentyllithium, *n*-Hexyllithium, Cyclohexyllithium, Octyllithium, Decyllithium, 2-(6-Lithio-*n*-hexoxy)tetrahydropyran, 3-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-1-propyllithium, Phenyllithium, 4-Butylphenyllithium, 1-Naphthyllithium, *p*-Toluyllithium sowie
10 Allyllithium-Verbindungen, abgeleitet von tertiären N-Allylaminen, wie [1-(Dimethylamino)-2-propenyl]lithium, [1-[Bis(phenylmethyl)amino]-2-propenyl]lithium, [1-(Diphenylamino)-2-propenyl]lithium, [1-(1-pyrrolidiny)-2-propenyl]lithium, Lithiumamide sekundärer Amine wie Lithiumpyrrolidid, Lithiumpiperidid, Lithiumhexamethylenimid, Lithium-1-methylimidazolidid,
15 Lithium-1-methylpiperazid, Lithiummorpholid, Lithiumdicyclohexylamid, Lithiumdibenzylamid, Lithiumdiphenylamid. Diese Allyllithiumverbindungen und diese Lithiumamide können auch *in situ* durch Reaktion einer Organolithiumverbindung mit den jeweiligen tertiären N-Allylaminen bzw. mit den jeweiligen sekundären Aminen hergestellt werden. Des Weiteren können auch di- und
20 polyfunktionelle Organolithiumverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise 1,4-Dilithiobutan, Dilithiumpiperazid. Bevorzugt werden *n*-Butyllithium und *sec*-Butyllithium eingesetzt.

Zusätzlich können die bekannten Randomizer und Kontrollagenzien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden, beispielsweise Diethylether, Di-*n*-propylether,
25 Diisopropylether, Di-*n*-butylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldi-*n*-butylether, Ethylenglykoldi-*tert*-butylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldi-*n*-butylether, Diethylenglykoldi-*tert*-butylether, 2-(2-Ethoxyethoxy)-2-methylpropan, Triethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Ethyltetrahydrofurfurylether, Hexyltetrahydrofurfurylether, 2,2-Bis(2-tetrahydrofuryl)propan, Dioxan, Trimethylamin, Triethylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, 1,2-Dipiperidinoethan, 1,2-Dipyrrolidinoethan, 1,2-Dimorpholinoethan sowie Kalium- und Natriumsalze von
30 Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren, Sulfonsäuren.

Derartige Lösungspolymerisationen sind bekannt und beispielsweise in I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, Seite 113 – 131, in
35

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.

5 Die Herstellung der bevorzugten Dienhomo- und Diencopolymere findet vorzugsweise in einem Lösungsmittel statt. Als Lösungsmittel für die Polymerisation werden vorzugsweise inerte aprotische Lösungsmittel, wie beispielsweise paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie isomere Butane, Pentane, Hexane, Heptane, Octane, Decane, Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan oder 1,4-
10 Dimethylcyclohexan oder Alkene wie 1-Buten oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Diethylbenzol oder Propylbenzol eingesetzt. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Bevorzugt sind Cyclohexan, Methylcyclopentan und n-Hexan. Ebenfalls möglich ist die Abmischung mit polaren Lösungsmitteln.

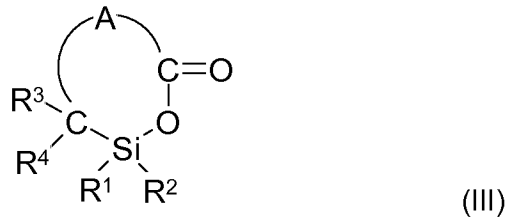
15 Die Menge an Lösungsmittel liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise im Bereich von 100 bis 1000 g, bevorzugt im Bereich von 200 bis 700 g, bezogen auf 100 g der gesamten Menge an eingesetztem Monomer. Es ist aber auch möglich, die eingesetzten Monomere in Abwesenheit von Lösungsmitteln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

Die Polymerisation kann in der Weise durchgeführt werden, dass zuerst die Monomere und das Lösungsmittel vorgelegt werden und dann die Polymerisation durch Zugabe des
20 Initiators oder Katalysators gestartet wird. Es ist auch möglich in einem Zulaufverfahren zu polymerisieren, bei dem der Polymerisationsreaktor durch Zugabe von Monomeren und Lösungsmittel befüllt wird, wobei der Initiator oder Katalysator vorgelegt wird oder mit den Monomeren und dem Lösungsmittel zugegeben wird. Variationen, wie Vorlegen des
25 Lösungsmittels im Reaktor, Zugabe des Initiators oder Katalysators und dann Zugabe der Monomere sind möglich. Weiterhin kann die Polymerisation in einer kontinuierlichen Fahrweise betrieben werden. Weitere Monomer- und Lösungsmittelzugabe während oder am Ende der Polymerisation ist in allen Fällen möglich.

Die Polymerisationszeit kann in breiten Bereichen von einigen Minuten bis zu einigen
30 Stunden schwanken. Üblicherweise wird die Polymerisation innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten bis zu 8 Stunden, bevorzugt 20 Minuten bis 4 Stunden, durchgeführt. Sie kann sowohl bei Normaldruck als auch bei erhöhtem Druck (von 1 bis 10 bar) durchgeführt werden.

Es wurde überraschend festgestellt, dass durch die Verwendung von einem oder mehreren Silalactonen als Funktionalisierungsreagenzien carboxyterminierte Polymere hergestellt werden können, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

5 Bei den Silalactonen handelt es sich um Verbindungen der Formel (III)



wobei

10 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder Aralkoxyreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

15 A für einen divalenten organischen Rest steht, der neben C und H ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten kann,

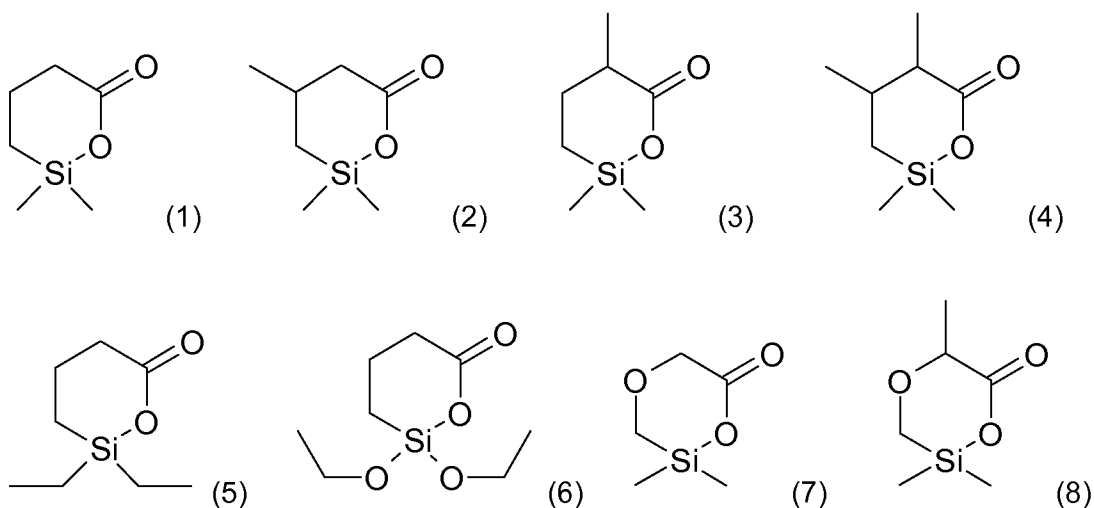
wobei bevorzugt,

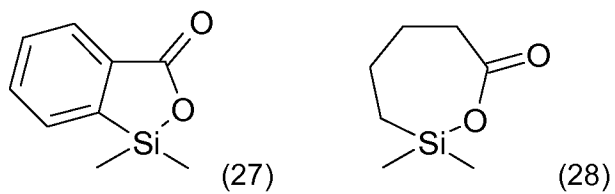
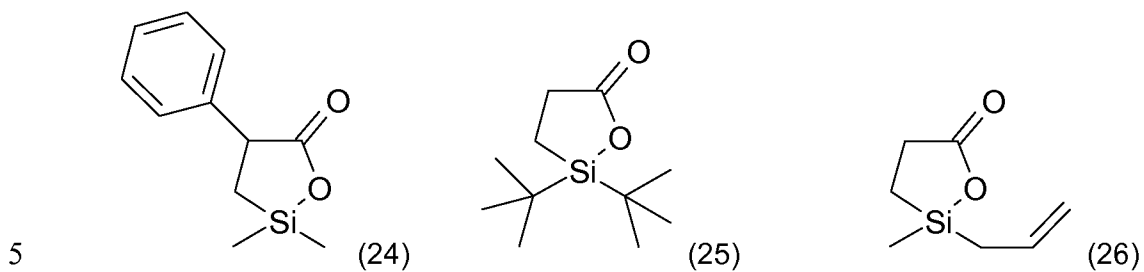
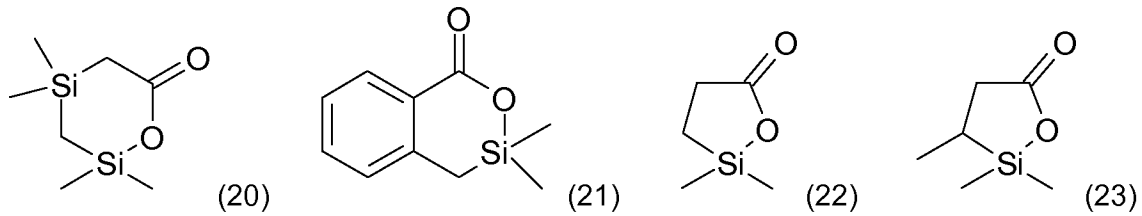
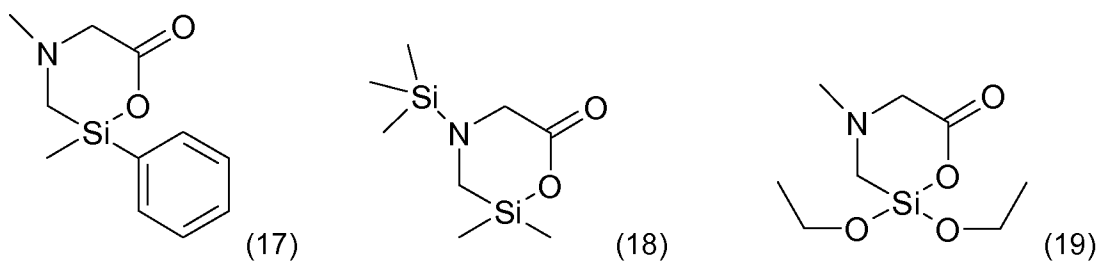
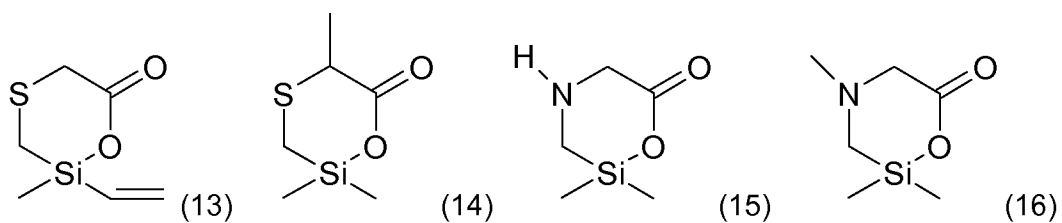
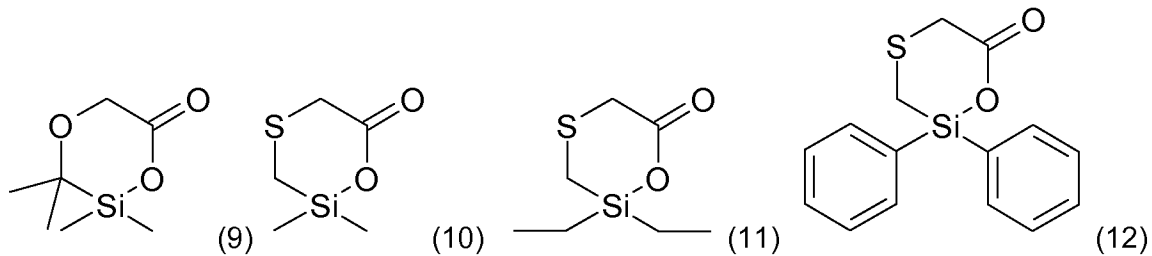
20 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und ein H, (C_1-C_{24}) -Alkyl-, (C_1-C_{24}) -Alkoxy-, (C_3-C_{24}) -Cycloalkyl-, (C_3-C_{24}) -Cycloalkoxy-, (C_6-C_{24}) -Aryl-, (C_6-C_{24}) -Aryloxy-, (C_6-C_{24}) -Alkaryl-, (C_6-C_{24}) -Alkaryloxy-, (C_6-C_{24}) -Aralkyl- oder (C_6-C_{24}) -Aralkoxyreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können, und

25 R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und ein H, (C_1-C_{24}) -Alkyl-, (C_3-C_{24}) -Cycloalkyl-, (C_6-C_{24}) -Aryl-, (C_6-C_{24}) -Alkaryl- oder (C_6-C_{24}) -Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können.

Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind:

2,2-Dimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (1), 2,2,4-Trimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (2), 2,2,5-Trimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (3), 2,2,4,5-Tetramethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (4), 2,2-Diethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (5), 2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (6), 2,2-Dimethyl-1,4-dioxa-2-silacyclohexan-6-on (7), 2,2,5-Trimethyl-1,4-dioxa-2-silacyclohexan-6-on (8), 2,2,3,3-Tetramethyl-1,4-dioxa-2-silacyclohexan-6-on (9), 2,2-Dimethyl-1-oxa-4-thia-2-silacyclohexan-6-on (10), 2,2-Diethyl-1-oxa-4-thia-2-silacyclohexan-6-on (11), 2,2-Diphenyl-1-oxa-4-thia-2-silacyclohexan-6-on (12), 2-Methyl-2-ethenyl-1-oxa-4-thia-2-silacyclohexan-6-on (13), 2,2,5-Trimethyl-1-oxa-4-thia-2-silacyclohexan-6-on (14), 2,2-Dimethyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexan-6-on (15), 2,2,4-Trimethyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexan-6-on (16), 2,4-Dimethyl-2-phenyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexan-6-on (17), 2,2-Dimethyl-4-trimethylsilyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexan-6-on (18), 2,2-Diethoxy-4-methyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexan-6-on (19), 2,2,4,4-Tetramethyl-1-oxa-2,4-disilacyclohexan-6-on (20), 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-1*H*-2,3-benzoxasilin-1-on (21), 2,2-Dimethyl-1-oxa-2-silacyclopentan-5-on (22), 2,2,3-Trimethyl-1-oxa-2-silacyclopentan-5-on (23), 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1-oxa-2-silacyclopentan-5-on (24), 2,2-Di(*tert*-butyl)-1-oxa-2-silacyclopentan-5-on (25), 2-methyl-2-(2-propen-1-yl)-1-oxa-2-silacyclopentan-5-on (26), 1,1-Dimethyl-2,1-benzoxasilol-3(1*H*)-on (27), 2,2-Dimethyl-1-oxa-2-silacycloheptan-7-on (28).





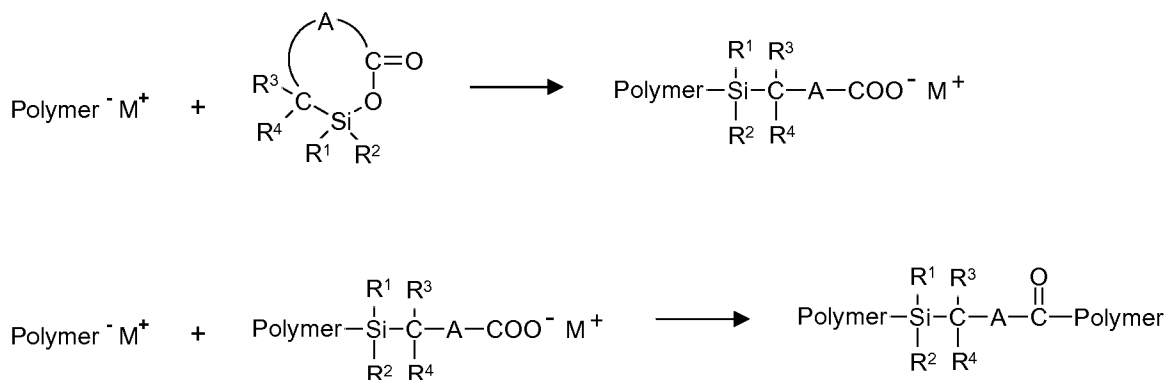
5

Die Synthesen derartiger Silalactone sind beispielsweise beschrieben in US 2,635,109; M. Wieber, M. Schmidt, *Chemische Berichte* **1963**, 96 (10), 2822-5; J.M. Wolcott, F.K. Cartledge, *Journal of Organic Chemistry* **1974**, 39 (16), 2420-4; M.P. Sibi, J.W. Christensen, *Tetrahedron Letters* **1995**, 36 (35), 6213-6; T. Linker, M. Maurer, F. Rebien, *Tetrahedron Letters* **1996**, 37 (46), 8363-6; M. Shindo et al., *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, 43 (1), 104-6.

Es wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere durch Reaktion von reaktiven Polymerkettenenden mit Silalactonen und gegebenenfalls nachfolgender Protonierung der dabei hergestellten Carboxylat-Endgruppe zur Carboxy-Endgruppe hergestellt werden können.

Somit ist auch die Verwendung von Silalactonen als Funktionalisierungsreagenzien zur Herstellung der erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere mit Endgruppen der Formel (I) oder (II) Gegenstand der Erfindung.

Bei Umsetzung von Polymeren, die sehr reaktive nucleophile Polymerkettenenden aufweisen mit Verbindungen der Formel (III) kann die Anbindung der Polymerketten nicht nur am Si-Atom des Funktionalisierungsreagenzes erfolgen, sondern es kann zusätzlich eine Anbindung am Carbonyl-C-Atom auftreten. Dies führt zu einer linearen Kopplung der Polymerketten (Schema 1). In diesem Fall liegt eine Polymermischung vor. Polymere mit sehr reaktiven Polymerkettenenden sind beispielsweise Dienhomo- und Diencopolymere, die mittels anionischer Polymerisation oder mit Koordinationskatalysatoren hergestellt werden.



Polymer⁻: Polymerkette mit reaktivem Kettenende

M⁺: Gegenion, z.B. Li⁺

Schema 1

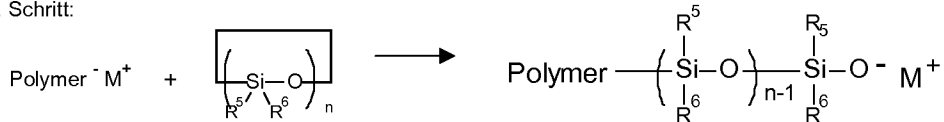
Derartige Kopplungsreaktionen können in manchen Fällen erwünscht sein, um die Polydispersität zu erhöhen und auf diese Weise rheologische Eigenschaften der Polymere wie Mooney-Viskosität und Cold Flow zu beeinflussen. In anderen Fällen kann es von Vorteil sein, die Kopplungsreaktion zu unterdrücken, um eine möglichst hohe Anzahl an

5 funktionalisierten Polymerkettenenden zu erhalten, was sich positiv auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate, die diese Polymere enthalten, auswirken sollte.

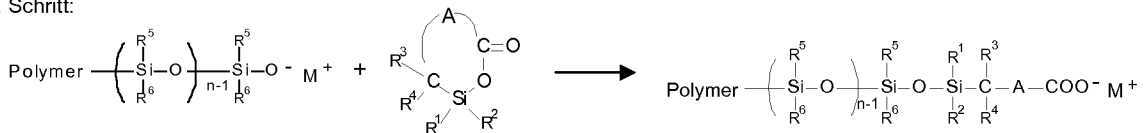
Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich die Kopplungsreaktion nach Schema 1 nahezu vollständig (<5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Polymer) verhindern lässt, wenn man Polymere, die sehr reaktive nucleophile Polymerkettenenden aufweisen, in einem ersten Schritt mit einem Reagenz umsetzt, das zu Polymeren mit Silanol- oder Silanolat-Endgruppen führt und in einem zweiten Schritt diese Polymere mit Silanol- oder Silanolat-Endgruppen mit Verbindungen der Formel (III) reagieren lässt (Schema 2).

10 Ebenso ist es möglich, gezielt einen gewünschten Kopplungsgrad einzustellen, indem man im ersten Schritt nicht alle sehr reaktiven, nucleophilen Polymerkettenenden mit einem Reagenz umsetzt, das zu Polymeren mit Silanol- oder Silanolat-Endgruppen führt.

1. Schritt:



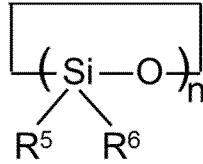
2. Schritt:



Schema 2

20 Derartige Reagenzien, die im ersten Schritt eingesetzt werden, können direkt oder indirekt (beispielsweise über eine nachfolgende Hydrolyse von Si-Cl-Gruppen) zu Silanol- bzw. Silanolat-Endgruppen führen. Bevorzugt sind jedoch Reagenzien, die in direkter Reaktion Silanolat-Endgruppen ergeben. Ganz besonders bevorzugt sind Cyclosiloxane der Formel (IV),

25



(IV)

n = 3-6

5 wobei R⁵, R⁶ in Schema 2 und in Formel (IV) gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste darstellen, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten kann.

Bevorzugt sind Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan und Dodecamethylcyclohexasiloxan sowie Gemische von Cyclosiloxanen unterschiedlicher Ringgröße.

10 Die in Schema 2 erhältlichen Zwischenprodukte können mit dem Fachmann bekannten Methoden isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere weisen vorzugsweise mittlere Molgewichte (Zahlenmittel, M_n) von 10.000 bis 2.000.000 g/mol, bevorzugt von 100.000 bis 1.000.000 g/mol und Glasübergangstemperaturen von -110°C bis +20°C, bevorzugt von -110°C bis 0°C, sowie Mooney-Viskositäten [ML 1+4 (100°C)] von 10 bis 200, vorzugsweise von 30 bis 150 Mooney-Einheiten auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere, wonach ein oder mehrere Verbindungen der Formel (III), als Reinstoff, Lösung oder Suspension, zu Polymeren mit reaktiven Polymerkettenenden gegeben werden. Die Zugabe erfolgt bevorzugt nach Abschluss der Polymerisation; sie kann aber auch vor vollständigem Monomerumsatz erfolgen. Die Reaktion von Verbindungen der Formel (III) mit Polymeren mit reaktiven Polymerkettenenden erfolgt bei den üblicherweise für die Polymerisation verwendeten Temperaturen. Die Reaktionszeiten für die Umsetzung von Verbindungen der Formel (III) mit den reaktiven Polymerkettenenden kann zwischen einigen Minuten bis mehreren Stunden liegen.

Die Menge dieser Verbindungen kann so gewählt werden, dass alle reaktiven Polymerkettenenden mit Verbindungen der Formel (III) reagieren, oder es kann ein Unterschuss dieser Verbindungen eingesetzt werden. Die eingesetzten Mengen der

Verbindungen der Formel (III) können einen weiten Bereich abdecken. Die bevorzugten Mengen liegen in einem Bereich von 0,005 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polymer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Umsetzung von Polymeren mit carbanionischen Kettenenden (erhalten aus der anionischen Polymerisation oder der Polymerisation mit Koordinationskatalysatoren) zuerst mit Cyclosiloxanen der Formel (IV) und in einem nächsten Schritt die Umsetzung der aus dem ersten Schritt erhaltenen silanolterminierten Polymere mit Verbindungen der Formel (III) zu carboxylterminierten Polymeren. Die Cyclosiloxane der Formel (IV) können rein oder als Gemisch unterschiedlicher Cyclosiloxane eingesetzt werden. Die Menge der Cyclosiloxane kann so gewählt werden, dass alle reaktiven Polymerkettenenden mit Cyclosiloxanen der Formel (IV) reagieren, oder es kann ein Unterschuss dieser Verbindungen eingesetzt werden. Die eingesetzten Mengen der Cyclosiloxane der Formel (IV) können einen weiten Bereich abdecken. Die bevorzugten Mengen liegen in einem Bereich von 0,002 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,005 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polymer. Die Menge an Verbindungen der Formel (III) des darauffolgenden Schrittes wird idealerweise so gewählt, dass alle gegebenenfalls vorhandenen carbanionischen Polymerkettenenden und alle silanolterminierten Polymerkettenenden mit Verbindungen der Formel (III) reagieren. Das bevorzugte Stoffmengenverhältnis Silalacton zu Cyclosiloxan ist 20:1 bis 1:1, besonders bevorzugt ist ein Stoffmengenverhältnis Silalacton zu Cyclosiloxan von 10:1 bis 1:1, ganz besonders bevorzugt ist ein Stoffmengenverhältnis von 3:1 bis 1:1.

Zusätzlich zu Verbindungen der Formel (III) und Cyclosiloxanen der Formel (IV) können auch die für die anionische Dienpolymerisation typischen Kopplungsreagenzien zur Reaktion mit den reaktiven Polymerkettenenden eingesetzt werden. Beispiele für solche Kopplungsreagenzien sind Siliciumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Zinntetrachlorid, Dibutylzinndichlorid, Tetraalkoxysilane, Ethylenglykoldiglycidylether, 1,2,4-Tris(chlormethyl)benzol. Solche Kopplungsreagenzien können vor den Verbindungen der Formel (III) zugesetzt werden, zusammen mit diesen oder nach diesen.

Nach Zugabe von Verbindungen der Formel (III) und gegebenenfalls von Kopplungsreagenzien werden vor oder während der Aufarbeitung der erfindungsgemäßen silanhaltigen carboxylterminierten Polymere bevorzugt die üblichen Alterungsschutzmittel, wie sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Phosphite, Thioether, zugesetzt. Weiterhin können die üblichen, für Dienkautschuke verwendeten Strecköle, wie 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 zugegeben werden. Auch die Zugabe von Füllstoffen, wie Ruß und Kieselsäure, Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln ist möglich.

- 5 Die Entfernung des Lösungsmittels aus dem Polymerisationsprozess kann nach den üblichen Verfahren, wie Destillation, Strippen mit Wasserdampf oder Anlegen eines Vakuums, gegebenenfalls bei höherer Temperatur, erfolgen.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere zur Herstellung von vulkanisierbaren
10 Kautschukzusammensetzungen.

Vorzugsweise weisen diese vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen weitere Kautschuke, Füllstoffe, Kautschukchemikalien, Verarbeitungshilfsmittel und Strecköle auf.

Zusätzliche Kautschuke sind beispielsweise Naturkautschuk sowie Synthetikautschuke. Sofern vorhanden, liegt deren Menge üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymermenge in der
15 Mischung. Die Menge an zusätzlich zugegebenen Kautschuken richtet sich wieder nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Mischungen. Beispiele für solche Synthetikautschuke sind BR (Polybutadien), Acrylsäure-Alkylester-Copolymere, IR (Polyisopren), E-SBR (Styrol-Butadien-Copolymerisate hergestellt durch Emulsions-
20 polymerisation), S-SBR (Styrol-Butadien-Copolymerisate hergestellt durch Lösungspolymerisation), IIR (Isobutylene-Isopren-Copolymerisate), NBR (Butadien-Acrylnitril-Copolymerisate), HNBR (teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymerisate) sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die
25 Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, E-SBR sowie S-SBR mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von -60°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.

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

Zu erwähnen sind beispielhaft:

- 5 - hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt beispielsweise durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5-1000, vorzugsweise 20-400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10-400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-Oxiden vorliegen;
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20-400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10-400 nm;
- 10 - natürliche Silikate, wie Kaolin, Montmorillonit und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren;
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln;
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;
- 15 - Metallhydroxide, wie beispielsweise Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
- Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat;
- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, dem Channel-, Furnace-, Gasruß-, Thermal-, Acetylenruß- oder Lichtbogenverfahren hergestellte Ruße und besitzen BET-Oberflächen von 9 – 200 m²/g, beispielsweise SAF-, ISAF-
20 LS-, ISAF-HM-, ISAF-LM-, ISAF-HS-, CF-, SCF-, HAF-LS-, HAF-, HAF-HS-, FF-HS-, SPF-, XCF-, FEF-LS-, FEF-, FEF-HS-, GPF-HS-, GPF-, APF-, SRF-LS-, SRF-LM-, SRF-HS-, SRF-HM- und MT-Ruße bzw. nach ASTM N 110-, N219-, N220-, N231-, N234-, N242-, N294-, N326-, N327-, N330-, N332-, N339-, N347-, N351-, N356-, N358-, N375-, N472-, N539-, N550-, N568-, N650-, N660-, N754-,
25 N762-, N765-, N774-, N787- und N990-Ruße;
- Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis von BR, E-SBR und/oder Polychloropren mit Teilchengrößen von 5 bis 1000 nm.

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

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer
30 besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukzusammensetzungen als

Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,01:1 bis 50:1 bevorzugt 0,05:1 bis 20:1 liegt.

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

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Kautschukzusammensetzungen noch Kautschukhilfsmittel, die beispielsweise die Verarbeitungseigenschaften der Kautschukzusammensetzungen verbessern, der Vernetzung der Kautschukzusammensetzungen dienen, die physikalischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern, die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff verbessern oder zur Anbindung des Kautschuks an den Füllstoff dienen.

Kautschukhilfsmittel sind beispielsweise Vernetzeragentien, wie beispielsweise Schwefel oder Schwefel liefernde Verbindungen, sowie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Silane, Verzögerer, Metalloxide, Strecköle, wie beispielsweise 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 sowie Aktivatoren.

Die gesamte Menge an Kautschukhilfsmitteln liegt im Bereich von 1 bis 300 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile an Gesamtkautschuk. Bevorzugt werden Mengen in einem Bereich von 5 bis 150 Gewichtsteile an Kautschukhilfsmitteln eingesetzt.

Die Herstellung der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen kann in einem einstufigen oder in einem mehrstufigen Verfahren erfolgen, wobei 2 bis 3 Mischstufen bevorzugt sind. So kann beispielsweise die Zugabe von Schwefel und Beschleuniger in einer separaten Mischstufe beispielsweise auf einer Walze erfolgen, wobei Temperaturen im Bereich von 30°C bis 90°C bevorzugt sind. Bevorzugt erfolgt die Zugabe von Schwefel und Beschleuniger in der letzten Mischstufe.

Für die Herstellung der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen geeignete Aggregate sind beispielsweise Walzen, Knetter, Innenmischer oder Mischextruder.

5 Somit sind vulkanisierbare Kautschukzusammensetzungen enthaltend endgruppenfunktionalisierte Polymere mit Endgruppen der Formel (I) oder (II) ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, insbesondere für die Herstellung von Reifen, insbesondere Reifenlaufflächen, die einen besonders geringen Rollwiderstand bei hoher Nassrutschfestigkeit und Abriebbeständigkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen eignen sich auch zur Herstellung von Formkörpern, beispielsweise für die Herstellung von Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

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

Beispiele

Beispiel 1: Synthese von Styrol-Butadien-Copolymer, nicht funktionalisiert (Vergleichsbeispiel)

5 Ein inertisierter 20L-Reaktor wurde mit 8,5 kg Hexan, 1185 g 1,3-Butadien, 315 g Styrol, 8,6 mmol 2,2-Bis(2-tetrahydrofuryl)propan sowie 11,3 mmol Butyllithium befüllt und der Inhalt auf 60°C erwärmt. Es wurde unter Rühren 25 Minuten bei 60°C polymerisiert. Anschließend wurden 11,3 mmol Cetylalkohol zum Abstoppen der anionischen Polymerkettenenden zugesetzt, die Kautschuklösung abgelassen, durch Zugabe von 3 g Irganox® 1520 (2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol) stabilisiert und das Lösungsmittel durch Strippen mit 10 Wasserdampf entfernt. Die Kautschukkrümel wurden bei 65°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2: Synthese von silanolterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit Cyclosiloxan (Vergleichsbeispiel)

15 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. An Stelle des Cetylalkohols wurde jedoch eine zu Butyllithium äquimolare Menge an Hexamethylcyclotrisiloxan (als Lösung in Cyclohexan) zugegeben und der Reaktorinhalt anschließend für weitere 20 Minuten auf 60°C erwärmt.

Beispiel 3: Synthese von silanhaltigem carboxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit Cyclosiloxan und anschließend Silalacton (erfindungsgemäß)

20 Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. 20 Minuten nach Zugabe des Hexamethylcyclotrisiloxans wurde zusätzlich eine zu Butyllithium und Hexamethylcyclotrisiloxan äquimolare Menge an 2,2-Dimethyl-1-oxa-4-thia-2-silacyclohexan-6-on (als Lösung in Toluol) zugegeben und für weitere 20 Minuten auf 60°C erwärmt.

Beispiel 4: Synthese von silanhaltigem carboxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer mit tertiärer Aminogruppe am Kettenanfang durch Umsetzung mit Cyclosiloxan und anschließend Silalacton (erfindungsgemäß)

25 Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren. Vor Zugabe des Butyllithiums wurde jedoch eine zu Butyllithium äquimolare Menge an Pyrrolidin zugegeben.

Beispiel 5: Synthese von silanhaltigem hydroxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit 1-Oxa-2-silacycloalkan (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. An Stelle des Hexamethylcyclotrisiloxans wurde jedoch eine zu Butyllithium äquimolare Menge an 2,2,4-Trimethyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexan (als Lösung in Hexan) zugegebenen.

5 Die Polymereigenschaften der Styrol-Butadien-Copolymere aus den Beispielen 1-5 sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen silanhaltigen carboxyterminierten Polymere der Beispiele 3 und 4 bei gleichem Molekulargewichts- und Polydispersitätsniveau wie die Polymere der Vergleichsbeispiele 1, 2 und 5 deutlich höhere Mooney-Viskositäten und deutlich verringerte Cold-Flow-Werte aufweisen. Geringe Cold-Flow-Werte sind von Vorteil, da die entsprechenden Kautschuke
10 bei der Lagerung eine geringere Fließneigung und somit eine verbesserte Formstabilität besitzen.

Beispiele 6 a-e: Kautschukzusammensetzungen

Es wurden Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen hergestellt, die die Styrol-Butadien-Copolymere der Beispiele 1-5 enthalten. Die Bestandteile sind in Tabelle 2
15 aufgelistet. Die Kautschukzusammensetzungen (ohne Schwefel und Beschleuniger) wurden in einem 1,5-L Knetter hergestellt. Die Bestandteile Schwefel und Beschleuniger wurden anschließend auf einer Walze bei 40°C zugemischt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Styrol-Butadien-Copolymere der Beispiele 1-5

SSBR aus Bsp.	Funktionalisierungsreagenz	Vinyl-Gehalt [Gew.-%]	Styrol-Gehalt [Gew.-%]	Tg ^{b)} [°C]	M _n ^{c)} [kg/mol]	M _w / M _n ^{c)}	ML1+4 ^{d)} [ME]	Cold Flow ^{e)} [mg/min]
1 (Vergleich)	-	51,5	20,9	-23	244	1,10	42	21
2 (Vergleich)	Hexamethylcyclotrisiloxan	50,6	21,3	-24	239	1,10	41	21
3 (erfindungsgemäß)	1. Hexamethylcyclotrisiloxan 2. Silalacton	50,7	21,0	-24	246	1,09	79	0
4 (erfindungsgemäß)	1. Hexamethylcyclotrisiloxan 2. Silalacton	49,9	21,9	-24	183	1,22	56	9
5 (Vergleich)	1-Oxa-2-silacycloalkan	50,9	21,5	-23	220	1,15	37	25

a) Bestimmung des Vinyl- und Styrolgehalts mittels FTIR

b) Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC

c) Bestimmung der Molmasse M_n und der Polydispersität M_w/M_n mittels GPC (PS-Kalibrierung)

d) Bestimmung der Mooney-Viskosität bei 100°C

e) Bestimmung des Cold Flow bei 50°C

Tabelle 2: Bestandteile der Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen (Angaben in phr: Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk)

	Vergleichs- beispiel 6a	Vergleichs- beispiel 6b	Erfindungs- gemäßes Beispiel 6c	Erfindungs- gemäßes Beispiel 6d	Vergleichs- beispiel 6e
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 1	70	0	0	0	0
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 2	0	70	0	0	0
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 3	0	0	70	0	0
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 4	0	0	0	70	0
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 5	0	0	0	0	70
hoch-cis-haltiges Polybutadien (BUNA™ CB 24 der Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30	30	30
Kieselsäure (Ultrasil® 7000)	90	90	90	90	90
Ruß (Vulcan® J/N 375)	7	7	7	7	7
TDAE-Öl (Vivatic 500)	36,3	36,3	36,3	36,3	36,3
Verarbeitungshilfsmittel (Aflux 37)	3	3	3	3	3
Stearinsäure (Edenor C 18 98-100)	1	1	1	1	1
Alterungsschutzmittel (Vulkanox® 4020/LG der Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Alterungsschutzmittel (Vulkanox® HS/LG der Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Zinkoxid (Zinkweiß Rotsiegel)	3	3	3	3	3
Wachs (Antilux 654)	2	2	2	2	2
Silan (Si 69® von Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Diphenylguanidin (Rhenogran DPG-80)	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Sulfenamid (Vulkacit® NZ/EGC der Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Schwefel (Mahlschwefel 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Sulfonamid (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Beispiele 7 a-e: Vulkanisateigenschaften

Die Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen der Beispiele 6a-e nach Tabelle 2 wurden 20 Minuten bei 160°C vulkanisiert. Die Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate sind in Tabelle 3 als Beispiele 7a-e aufgeführt. Die Vulkanisateigenschaften der vulkanisierten Probe aus Vergleichsbeispiel 7a mit dem nicht funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymer sind mit dem Index 100 versehen. Alle Werte größer als 100 in Tabelle 3 bedeuten eine entsprechende prozentuale Verbesserung der jeweiligen Prüfeigenschaft.

Tabelle 3: Vulkanisateigenschaften

	Vergleichs- beispiel 7a	Vergleichs- beispiel 7b	Erfindungs- gemäßes Beispiel 7c	Erfindungs- gemäßes Beispiel 7d	Vergleichs- beispiel 7e
Styrol-Butadien-Copolymer im Vulkanisat:					
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 1	X				
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 2		X			
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 3			X		
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 4				X	
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 5					X
Vulkanisateigenschaften:					
tan δ bei 0°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	100	112	125	125	115
tan δ bei 60°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	100	110	143	145	117
tan δ -Maximum (MTS-Amplitudensweep bei 1 Hz, 60°C)	100	115	134	139	117
ΔG^* (G^* @0.5% - G^* @15% aus MTS-Amplitudensweep) [MPa]	100	159	254	255	189
Rückprallelastizität bei 60°C [%]	100	113	118	121	114
Abrieb (DIN 53516) [mm ³]	100	119	135	130	113

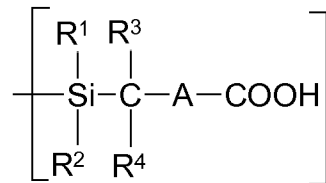
Die Rückprallelastizität bei 60°C, die dynamische Dämpfung $\tan\delta$ bei 60°C, das $\tan\delta$ -Maximum im Amplitudensweep sowie die Moduldifferenz ΔG^* zwischen niedriger und hoher Dehnung im Amplitudensweep sind Indikatoren für den Rollwiderstand im Reifen. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, zeichnen sich die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Beispiele 7c und 7d durch besonders hohe Verbesserungen dieser rollwiderstandsrelevanten Eigenschaften aus.

Die dynamische Dämpfung $\tan\delta$ bei 0°C ist ein Indikator für die Nassrutschfestigkeit des Reifens. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, zeichnen sich die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Beispiele 7c und 7d durch besonders hohe Verbesserungen dieser nassrutschrelevanten Eigenschaft aus.

Der DIN-Abrieb ist ein Indikator für die Abriebfestigkeit der Reifenlauffläche. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, zeichnen sich die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Beispiele 7c und 7d durch besonders hohe Verbesserungen dieser Eigenschaft aus.

Patentansprüche

1. Endgruppenfunktionalisierte Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere am Polymerkettenende eine silanhaltige Carboxygruppe der Formel (I)



(I)

5

aufweisen, wobei

R¹, R² gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder Aralkoxyreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

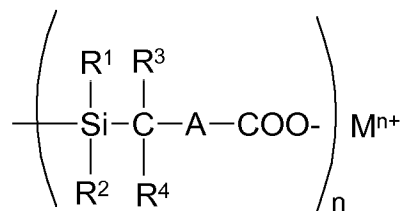
10

R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

A für einen divalenten organischen Rest steht, der neben C und H ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten kann.

15

2. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Endgruppen der Polymere als Carboxylate der Formel (II)



(II)

vorliegen, wobei

R¹, R² gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder

20

Aralkoxyreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

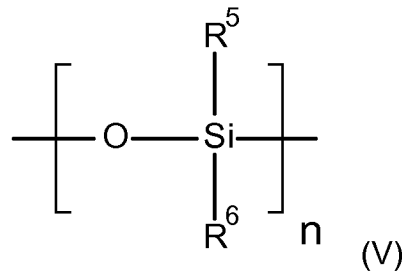
R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

A für einen divalenten organischen Rest steht, der neben C und H ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten kann,

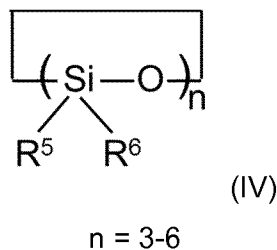
n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

M ein Metall oder Halbmetall der Wertigkeit 1 bis 4 ist, vorzugsweise Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Sn, Si, Zr, V, Mo oder W.

3. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach Anspruch 1 oder 2, zusätzlich enthaltend ein oder mehrere divalente Strukturelemente der Formel (V),

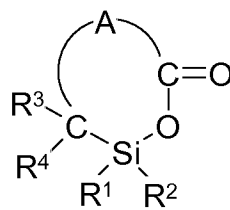


bevorzugt abgeleitet von Cyclosiloxanen, besonders bevorzugt von Cyclosiloxanen der Formel (IV)



wobei R^5, R^6 in Formel (IV) gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si, enthalten können, und ganz besonders bevorzugt Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan oder Dodecamethylcyclohexasiloxan sind.

4. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren um Dienpolymere, bevorzugt Polybutadien oder Polyisopren, oder durch Copolymerisation von Dienen mit vinylaromatischen Monomeren erhältliche Dien-Copolymere, bevorzugt Butadien-Isopren-Copolymer, Butadien-Styrol-Copolymer, Isopren-Styrol-Copolymer oder Butadien-Isopren-Styrol-Terpolymer, handelt.
5. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Umsetzung reaktiver Polymerkettenenden mit einem oder mehreren Funktionalisierungsreagenzien in Form von Silalactonen erhältlich ist.
6. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Silalactonen um Verbindungen der Formel (III)



(III)

15 handelt, wobei

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder Aralkoxyreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si, enthalten können,

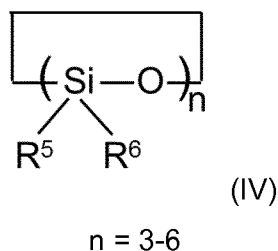
20 R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si, enthalten können,

A für einen divalenten organischen Rest steht, der neben C und H ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si, enthalten kann.

25 7. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere mittlere Molgewichte (Zahlenmittel, M_n) von

10.000 bis 2.000.000 g/mol, bevorzugt von 100.000 bis 1.000.000 g/mol aufweisen.

8. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere Glasübergangstemperaturen von -110°C bis $+20^{\circ}\text{C}$, bevorzugt -110°C bis 0°C aufweisen.
9. Verwendung von Silalactonen zur Herstellung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verfahren zur Herstellung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Silalactone zu Polymeren mit reaktiven Polymerkettenenden zugegeben werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der Silalactone nach Abschluss der Polymerisation erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Überschuss oder eine stöchiometrische Menge oder ein Unterschuss an Silalactonen bezogen auf die Menge an Polymer eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Silalactonen von 0,005 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polymer, beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Polymerisation und vor der Zugabe der Silalactone Cyclosiloxane der Formel (IV)



- eingesetzt werden, wobei R^5 , R^6 in Formel (IV) gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si, enthalten können, bevorzugt

sind Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan oder Dodecamethylcyclohexasiloxan.

- 5 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Cyclosiloxanen der Formel (IV) in einem Bereich von 0,002 bis 4 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 0,005 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polymer liegen.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis Silalacton zu Cyclosiloxan von 20:1 bis 1:1, bevorzugt von 10:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1:1 beträgt.
- 10 17. Verwendung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren nach einem der vorgenannten Ansprüche zur Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen.
18. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzungen enthaltend
- 15 a) endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 – 8 sowie
- b) Alterungsschutzmittel, Öle, Füllstoffe, Kautschuke und/oder weitere Kautschukhilfsmittel aufweisen.
- 20 19. Verwendung der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen nach Anspruch 18 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Schuhsohlen, Dichtungsringen, Dämpfungselementen oder Reifen, insbesondere Reifenlaufflächen
20. Formkörper, insbesondere Reifen, erhältlich nach Anspruch 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/057424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08C19/30 B60C1/00 C08C19/36 C08C19/44 C08F236/06
 C08F236/10
 ADD.
 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 B60C 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 practicable, 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	US 4 788 313 A (CHANDRA GRISH [US] ET AL) 29 November 1988 (1988-11-29) column 7, line 35 - column 8, line 22; examples 2,3	1-3
X	JP S62 10137 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 19 January 1987 (1987-01-19) the whole document	1-3
A	EP 2 452 951 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 16 May 2012 (2012-05-16) claims 1-23; examples 1-3	1-20
A	US 2012/165464 A1 (HOGAN TERENCE E [US] ET AL) 28 June 2012 (2012-06-28) the whole document	1-20
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 23 May 2014	Date of mailing of the international search report 02/06/2014
---	---

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 Adams, Florian
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/057424

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 071 995 A (LABAUZE GERARD [FR]) 6 June 2000 (2000-06-06) examples 1-5 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/057424

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4788313	A	29-11-1988	CA 1246091 A1 06-12-1988
			EP 0149341 A2 24-07-1985
			JP H05156017 A 22-06-1993
			JP S60172992 A 06-09-1985
			US 4788313 A 29-11-1988

JP S6210137	A	19-01-1987	NONE

EP 2452951	A1	16-05-2012	CN 103221433 A 24-07-2013
			EP 2452951 A1 16-05-2012
			EP 2640753 A1 25-09-2013
			JP 2013544303 A 12-12-2013
			KR 20130109186 A 07-10-2013
			TW 201241009 A 16-10-2012
			US 2013281605 A1 24-10-2013
			WO 2012065908 A1 24-05-2012

US 2012165464	A1	28-06-2012	NONE

US 6071995	A	06-06-2000	AT 225380 T 15-10-2002
			AU 733790 B2 24-05-2001
			AU 6477098 A 12-11-1998
			BR 9801587 A 06-07-1999
			CA 2235095 A1 07-11-1998
			CN 1226908 A 25-08-1999
			DE 69808367 D1 07-11-2002
			DE 69808367 T2 12-06-2003
			EP 0877047 A1 11-11-1998
			ES 2184166 T3 01-04-2003
			FR 2763074 A1 13-11-1998
			JP 4394181 B2 06-01-2010
			JP H10316800 A 02-12-1998
			KR 20000022378 A 25-04-2000
			US 6071995 A 06-06-2000
			WO 9850462 A1 12-11-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08C19/30 C08F236/10	B60C1/00
	C08C19/36	C08C19/44
		C08F236/06
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08C B60C 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 788 313 A (CHANDRA GRISH [US] ET AL) 29. November 1988 (1988-11-29) Spalte 7, Zeile 35 - Spalte 8, Zeile 22; Beispiele 2,3	1-3
X	JP S62 10137 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 19. Januar 1987 (1987-01-19) das ganze Dokument	1-3
A	EP 2 452 951 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 16. Mai 2012 (2012-05-16) Ansprüche 1-23; Beispiele 1-3	1-20
A	US 2012/165464 A1 (HOGAN TERRENCE E [US] ET AL) 28. Juni 2012 (2012-06-28) das ganze Dokument	1-20
	----- -/--	
<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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
23. Mai 2014		02/06/2014
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 Adams, Florian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 071 995 A (LABAUZE GERARD [FR]) 6. Juni 2000 (2000-06-06) Beispiele 1-5 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/057424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4788313	A	29-11-1988	CA 1246091 A1 06-12-1988
			EP 0149341 A2 24-07-1985
			JP H05156017 A 22-06-1993
			JP S60172992 A 06-09-1985
			US 4788313 A 29-11-1988

JP S6210137	A	19-01-1987	KEINE

EP 2452951	A1	16-05-2012	CN 103221433 A 24-07-2013
			EP 2452951 A1 16-05-2012
			EP 2640753 A1 25-09-2013
			JP 2013544303 A 12-12-2013
			KR 20130109186 A 07-10-2013
			TW 201241009 A 16-10-2012
			US 2013281605 A1 24-10-2013
			WO 2012065908 A1 24-05-2012

US 2012165464	A1	28-06-2012	KEINE

US 6071995	A	06-06-2000	AT 225380 T 15-10-2002
			AU 733790 B2 24-05-2001
			AU 6477098 A 12-11-1998
			BR 9801587 A 06-07-1999
			CA 2235095 A1 07-11-1998
			CN 1226908 A 25-08-1999
			DE 69808367 D1 07-11-2002
			DE 69808367 T2 12-06-2003
			EP 0877047 A1 11-11-1998
			ES 2184166 T3 01-04-2003
			FR 2763074 A1 13-11-1998
			JP 4394181 B2 06-01-2010
			JP H10316800 A 02-12-1998
			KR 20000022378 A 25-04-2000
			US 6071995 A 06-06-2000
			WO 9850462 A1 12-11-1998
