

19



Octrooiraad
Nederland

11 Publikatienummer: **9201683**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21 Aanvraagnummer: **9201683**

22 Indieningsdatum: **29.09.92**

51 Int.Cl.⁵:
C08F 293/00, B60C 1/00

30 Voorrang:
16.10.91 US 777035

43 Ter inzage gelegd:
17.05.93 I.E. 93/10

71 Aanvrager(s):
**The Goodyear Tire & Rubber Company te Akron,
Ohio, Ver. St. v. Am.**

72 Uitvinder(s):
**Laurie Elizabeth Austin te Hartville, Ohio,
Ver. St. v. Am. Brian John Doucet te Akron, Ohio,
Ver. St. v. Am. Adel Farhan Halasa te Akron,
Ohio, Ver. St. v. Am. Wen-Liang Hsu te Copley,
Ohio, Ver. St. v. Am.**

74 Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

54 **Gesegmenteerd elastomeer met goede prestaties**

57 Het is zeer wenselijk dat loopvlakken van banden goede tractiekaracteristieken, zoals een goede weerstand tegen glijden op een nat wegdek vertonen. Het is van oudsher zeer moeilijk geweest om de tractiekaracteristieken van een band te verbeteren zonder opofferingen te doen aan de rolweerstand en de slijtage van het loopvlak. De gesegmenteerde elastomeren met goede prestaties van deze uitvinding bieden een unieke combinatie van wenselijke karakteristieken voor gebruik bij de vervaardiging van samenstellingen voor loopvlakken van banden. Van de rubberachtige polymeren van deze uitvinding kunnen bijvoorbeeld loopvlakken van banden worden gemaakt die uitmuntende tractiekaracteristieken vertonen, terwijl deze een goede rolweerstand en duurzaamheid van het loopvlak behouden. Deze uitvinding geeft meer in het bijzonder een rubberpolymeer dat een uitstekende combinatie heeft voor gebruik bij de vervaardiging van loopvlakken van banden, dat bestaat uit zich herhalende eenheden die in hoofdzaak zijn afgeleid van ten minste één geconjugeerd dieneenmonomeer, waarin het eerste segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat in het traject van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt; en (b) een uiteindelijk segment dat bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien, isopreen en styreen, waarin de zich herhalende eenheden van het uiteindelijke segment in hoofdzaak in willekeurige volgorde zijn en waarin het uiteindelijke segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat binnen het traject van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt.

NL A 9201683

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Gesegmenteerd elastomeer met goede prestaties

Het is zeer wenselijk dat banden goede traktie-karakteristieken vertonen, zowel op droge als op natte oppervlakken. Het is tot nu toe echter
5 zeer moeilijk gebleken om de traktie-karakteristieken van een band te verbeteren zonder zijn rolweerstand en de slijtage van het loopvlak te beïnvloeden. Een lage rolweerstand is belangrijk omdat een goed brandstofverbruik bijna altijd een belangrijke overweging is. Een gunstige slijtage van het loopvlak is eveneens een belangrijke overweging omdat
10 deze in het algemeen de belangrijkste faktor is die de levensduur van de band bepaalt.

De traktie, de slijtage van het loopvlak en de rolweerstand van een band hangen in grote mate af van de dynamische viscoelastische eigenschappen van de elastomeren die worden gebruikt bij de vervaardiging van
15 het loopvlak van de band. Om de rolweerstand van een band te verminderen werden gewoonlijk rubbers met een groot terugverend vermogen gebruikt bij de vervaardiging van het loopvlak van een band. Om, aan de andere kant, de weerstand tegen glijden op een nat oppervlak van de band te verminderen, werden in het algemeen rubbers voor het loopvlak van een band ge-
20 bruikt die een groot energieverlies ondergaan. Om deze twee tegenstrijdige viscoelastische eigenschappen in balans te brengen worden gewoonlijk mengsels van verschillende soorten synthetische en natuurlijke rubbers gebruikt voor het loopvlak van banden. Bijvoorbeeld worden verschillende mengsels van styreen-butadien-rubber en polybutadienrubber gewoonlijk
25 gebruikt als rubbermateriaal voor het loopvlak van autobanden. Zulke mengsels zijn echter niet volledig tevredenstellend voor alle omstandigheden.

Roet wordt gewoonlijk opgenomen in rubbersamenstellingen die worden gebruikt bij de vervaardiging van banden en de meeste andere rubbervoor-
30 werpen. Het is wenselijk om de best mogelijke dispersie van roet in het rubber te verkrijgen voor het verkrijgen van geoptimaliseerde eigenschappen. Het is tevens zeer wenselijk om de interactie tussen het roet en de rubber te verbeteren. Door verbetering van de affiniteit van de rubberverbinding voor het roet kunnen fysische eigenschappen worden verbeterd.

35 De Amerikaanse octrooiaanvraag 07/466.087 beschrijft een gesegmenteerd elastomeer dat kan worden gebruikt in het loopvlak van banden die een goede weerstand tegen glijden op een nat oppervlak, een lage rolweerstand, goede slijtagekarakteristieken van het loopvlak en een goede weerstand tegen afwrijven geven. De gesegmenteerde elastomeren die worden be-

schreven in de Amerikaanse octrooiaanvraag 07/466.087 bestaan uit:

- (a) een eerste segment dat bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van isopreen met een microstructuur waarin ongeveer 75% tot ongeveer 98% 1,4-bindingen en ongeveer 2% tot 25% 3,4-bindingen aanwezig
 5 zijn en waarin het eerste segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat in het gebied ligt van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000; en
 (b) een tweede segment dat bestaat uit zich herhalende eenheden die voor 30 tot 95 gew.% zijn afgeleid van 1,3-butadien en voor 5 tot 70 gew.% van styreen, waarin de som van (1) het produkt van 1,7 en het gewichts-
 10 percentage van styreen in het tweede segment en (2) het percentage 1,2-butadienbindingen in het tweede segment in het gebied van ongeveer 50% tot ongeveer 92% ligt en waarin het tweede segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat in het gebied van ongeveer 50.000 tot ongeveer 350.000 ligt.

- 15 De rubberachtige polymeren met goede prestaties van deze uitvinding hebben uitstekende eigenschappen voor opnemen in de rubberverbindingen die worden gebruikt voor het vervaardigen van loopvlakken van banden. De rubberachtige polymeren van deze uitvinding kunnen worden gebruikt om de weerstand tegen glijden op een nat oppervlak en de traktiekarakteris-
 20 tieken van banden te verbeteren, zonder dat slijtage van het loopvlak en rolweerstand slechter worden. Er kan een zeer gewenste combinatie van karakteristieken van de band worden verkregen, die niet kan worden bereikt door gebruik te maken van gebruikelijke technieken. Er wordt verondersteld dat deze verbeteringen zijn toe te schrijven aan de unieke
 25 morfologie die is geassocieerd met de rubberachtige polymeren van deze uitvinding.

- Rubbers met goede prestaties van deze uitvinding worden bereid door middel van een polymerisatieproces dat uit twee stappen bestaat. In de eerste stap van het proces polymeriseert men, met gebruik van een
 30 lithium-initiator, een geconjugeerd dieneenmonomeer. Deze stap wordt uitgevoerd bij hoofdzakelijk afwezigheid van polaire modificeermiddelen. In het algemeen wordt een dieneenmonomeer, zoals 1,3-butadien of isopreen, gebruikt bij deze stap. Het is echter mogelijk om een combinatie van geconjugeerde dieneenmonomeren bij deze stap te gebruiken. Aromatische
 35 vinylmonomeren, zoals styreen, kunnen tevens aanwezig zijn in gevallen waar meer monomeren worden gebruikt bij de eerste stap van de polymerisatie. Als gevolg van verschillende reaktiesnelheden en de afwezigheid van polaire modificeermiddelen zal het eerste segment dat wordt gevormd in gevallen waar meer monomeren worden gebruikt blokachtig zijn, waarbij

9201683

zich "tapers" tussen de blokken bevinden. 1,3-butadien heeft bijvoorbeeld een polymerisatiesnelheid die ongeveer vier zo groot is als die van isopreen en isopreen vertoont een polymerisatiesnelheid die ongeveer zes keer zo groot is als die van styreen. Dienovereenkomstig zal, in gevallen
 5 waar een combinatie van 1,3-butadien, isopreen en styreen wordt gebruikt bij de eerste stap van de polymerisatie, een eerste segment worden gevormd dat hoofdzakelijk bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien. Vervolgens zal een tweede segment dat hoofdzakelijk bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van isopreen worden gevormd, terwijl een laatste segment dat hoofdzakelijk bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van styreen het
 10 laatste wordt gevormd. De hoeveelheid monomeren die worden gebruikt bij de eerste stap van de polymerisatie zal voldoende zijn voor de bereiding van een eerste segment dat een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat
 15 in het gebied ligt van 25.000 - 350.000.

Het levende polydieensegment dat werd bereid in de eerste stap van de polymerisatie wordt vervolgens gebruikt voor het initiëren van de terpolymerisatie van 1,3-butadien, isopreen en styreen. Het is belangrijk dat deze polymerisatiestap wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van ten
 20 minste een polair modificeermiddel bij een temperatuur die in het gebied ligt van ongeveer 5°C tot ongeveer 70°C. Het polaire modificeermiddel zal gewoonlijk worden gebruikt in een hoeveelheid die voldoende is om de zich herhalende eenheden in het uiteindelijke segment van het rubberachtige polymeer in een hoofdzakelijk willekeurige volgorde aanwezig te
 25 laten zijn. De hoeveelheid monomeren die worden gebruikt zal voldoende zijn zodat het uiteindelijke segment een getalgemiddeld molecuulgewicht zal hebben dat in het gebied van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt.

De onderhavige uitvinding beschrijft meer in het bijzonder een werkwijze voor de bereiding van een rubberachtig polymeer dat een uitstekende
 30 combinatie van eigenschappen heeft voor gebruik bij de vervaardiging van loopvlakken van banden die omvat:

(a) polymerisatie van een geconjugeerd diene-monomeer met een lithium-initiator bij hoofdzakelijk afwezigheid van polaire modificeermiddelen bij
 35 een temperatuur die in het gebied van ongeveer 5°C tot ongeveer 100°C ligt voor de bereiding van een levend polydieensegment met een getalgemiddeld molecuulgewicht dat in het gebied van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt; en

(b) gebruik van het levende polydieensegment voor het initiëren van de

terpolymerisatie van 1,3-butadien, isopreen en styreen, waarbij de terpolymerisatie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van ten minste een polair modificeermiddel bij een temperatuur die in het gebied van ongeveer 5°C tot ongeveer 70°C ligt voor de bereiding van een uiteindelijk segment dat

5 bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien, isopreen en styreen, waarbij het uiteindelijke segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat in het gebied van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt.

De onderhavige uitvinding beschrijft tevens een rubberpolymeer dat

10 een uitstekende combinatie van eigenschappen heeft voor gebruik bij de vervaardiging van loopvlakken van banden, waarbij het rubberpolymeer bestaat uit zich herhalende eenheden die hoofdzakelijk zijn afgeleid van ten minste een geconjugeerd dieneenmonomeer, waarin het eerste segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat ligt in het gebied van ongeveer

15 25.000 tot ongeveer 350.000; en (b) een uiteindelijk segment dat bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien, isopreen en styreen, waarbij de zich herhalende eenheden in het uiteindelijke segment in hoofdzakelijk willekeurige volgorde zijn en waarbij het uiteindelijke segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat in het

20 gebied ligt van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000.

In de eerste stap van de werkwijze van deze uitvinding polymeriseert men ten minste een geconjugeerd dieneenmonomeer tot een molecuulgewicht dat in het gebied ligt van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000. De polymerisatie wordt uitgevoerd in een inert organisch medium met gebruik van een

25 lithium-katalysator. Deze polymerisatiestap wordt uitgevoerd zonder gebruik van een polair modificeermiddel. Het is belangrijk om deze polymerisatiestap uit te voeren bij afwezigheid van significante hoeveelheden polaire modificeermiddelen voor het behouden van de gewenste microstructuur. In het geval van isopreen zullen er bijvoorbeeld ongeveer 75% tot

30 ongeveer 98% 1,4-bindingen en ongeveer 2% tot ongeveer 25% 3,4-bindingen zijn. Er wordt voor zulke polyisopreensegmenten kenmerkend de voorkeur aan gegeven dat ze een microstructuur hebben waarin er ongeveer 80% tot ongeveer 95% 1,4-bindingen en ongeveer 5% tot ongeveer 20% 3,4-bindingen zijn. In gevallen waarin 1,3-butadien wordt gepolymeriseerd in de eerste

35 stap zullen de zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien een geringe vinyl-microstructuur hebben (ongeveer 6% tot ongeveer 10% vinyl).

Het inerte organische medium dat wordt gebruikt als oplosmiddel zal kenmerkend een koolwaterstof zijn die vloeibaar is bij omgevingstempera-

tuur en kan een of meer aromatische, paraffinische of cycloparaffinische verbindingen zijn. Deze oplosmiddelen bevatten gewoonlijk 4 tot 10 koolstofatomen per molecule en zijn onder polymerisatieomstandigheden vloeistoffen. Het is natuurlijk belangrijk dat het gekozen oplosmiddel inert is. De uitdrukking "inert" zoals hierin wordt gebruikt betekent dat het oplosmiddel geen interactie vertoont met de polymerisatiereactie of met de polymeren reageert die worden bereid. Enige representatieve voorbeelden van geschikte organische oplosmiddelen omvatten pentaan, isooctaan, cyclohexaan, n-hexaan, benzeen, toluen, xyleen, ethylbenzeen en dergelijke, alleen of gemengd. Aan verzadigde alifatische oplosmiddelen, zoals cyclohexaan en n-hexaan, wordt de meeste voorkeur gegeven.

De lithium-katalysatoren die kunnen worden gebruikt zijn kenmerkend organolithiumverbindingen. Organo-monolithiumverbindingen, zoals alkyl-lithiumverbindingen en aryllithiumverbindingen, worden gewoonlijk gebruikt. Enige representatieve voorbeelden van organo-monolithiumverbindingen die kunnen worden gebruikt omvatten ethylaluminium, isopropylaluminium, n-butyllithium, sec-butyllithium, n-hexyllithium, tert-octyllithium, fenyllithium, 2-naftyllithium, 4-butyلفenyllithium, 4-fenylbutyllithium, cyclohexyllithium en dergelijke. n-butyllithium en sec-butyllithium zijn lithiumkatalysatoren die de meeste voorkeur hebben.

De hoeveelheid lithiumkatalysator die wordt gebruikt varieert van de ene organolithiumverbinding tot de andere en met het molecuulgewicht dat wordt gewenst voor het eerste segment dat wordt gesynthetiseerd. Als algemene regel wordt ongeveer 0,01 dph (delen per honderd gewichtdelen monomeer) tot 1 dph lithiumkatalysator gebruikt. In de meeste gevallen wordt 0,01 dph tot 0,1 dph lithiumkatalysator gebruikt, waarbij er de voorkeur aan wordt gegeven om 0,025 dph tot 0,07 dph lithiumkatalysator te gebruiken.

Gewoonlijk wordt ongeveer 5 gew.% tot ongeveer 35 gew.% van het geconjugeerde dieneenmonomeer aan het polymerisatiemedium toegevoegd (gebaseerd op het totale gewicht van het polymerisatiemedium, inclusief het organische oplosmiddel en de monomeren). In de meeste gevallen wordt er de voorkeur aan gegeven dat het polymerisatiemedium ongeveer 10 gew.% tot ongeveer 30 gew.% monomeren bevat. Het heeft kenmerkend meer voorkeur als het polymerisatiemedium ongeveer 20 gew.% tot ongeveer 25 gew.% monomeren bevat.

Het geconjugeerde dieneenmonomeer wordt gepolymeriseerd bij een temperatuur die in het gebied van ongeveer 5°C tot ongeveer 100°C ligt. De polymerisatietemperatuur ligt bij voorkeur in het gebied van ongeveer

40°C tot ongeveer 90°C voor het verkrijgen van de gewenste microstructuur van het eerste segment. Temperaturen binnen het gebied van ongeveer 60°C tot ongeveer 80°C hebben de meeste voorkeur. De microstructuur van het eerste polymeersegment dat wordt bereid hangt enigszins af van de polymerisatietemperatuur. Lagere temperaturen zorgen er bijvoorbeeld voor dat polyisopreen een groter gehalte aan 3,4-microstructuur heeft. In gevallen waar isopreen wordt gebruikt bevatten de polyisopreensegmenten ongeveer 75% tot 95% 1,4-structuur en ongeveer 2% tot ongeveer 25% 3,4-structuur. Er wordt kenmerkend de voorkeur aan gegeven dat zo'n polyisopreensegment ongeveer 80% tot ongeveer 95% 1,4-microstructuur en ongeveer 5% tot ongeveer 20% 3,4-microstructuur bevat. Als algemene regel heeft het de meeste voorkeur dat zulke polyisopreensegmenten ongeveer 87% tot ongeveer 93% 1,4-micro-structuur en ongeveer 7% tot ongeveer 13% 3,4-microstructuur bevatten.

Er wordt in het algemeen de voorkeur aan gegeven, dat 1,3-butadien wordt gebruikt als het geconjugeerde dieneenmonomeer bij de bereiding van het eerste segment van het rubberachtige polymeer. Met andere woorden, het heeft de voorkeur dat de zich herhalende eenheden in het eerste segment van het rubberachtige polymeer worden afgeleid van het 1,3-butadieneenmonomeer. Er kunnen echter ook goede resultaten worden bereikt in gevallen waar isopreen wordt gebruikt als het geconjugeerde dieneenmonomeer bij de bereiding van het eerste segment van het rubberachtige polymeer. Zulke rubberachtige polymeren bevatten een eerste segment waarbij de zich herhalende eenheden hoofdzakelijk zijn afgeleid van isopreen.

Het is tevens mogelijk om het eerste segment te bereiden door polymerisatie van een mengsel van verschillende geconjugeerde dieneenmonomeren. Verschillende mengsels van geconjugeerde dieneenmonomeren en aromatische vinylmonomeren kunnen eveneens worden gebruikt bij de bereiding van het eerste segment. In zulke gevallen polymeriseren de verschillende monomeren kenmerkend met verschillende snelheden. Dit resulteert erin dat de verschillende monomeren achter elkaar worden toegevoegd aan het segment, gebaseerd op hun reaktiesnelheid. In ieder geval bestaat het eerste segment van het rubberachtige polymeer uit zich herhalende eenheden die hoofdzakelijk zijn afgeleid van geconjugeerde dieneenmonomeren, omdat de dieneenmonomereen een veel grotere reaktiesnelheid hebben dan de aromatische vinylmonomeren. In gevallen waar echter aromatische vinylmonomeren zijn omvat in de eerste polymerisatiestap zal er zich tussen het eerste segment en het laatste segment een blok bevinden dat bestaat uit zich herhalende eenheden die in hoofdzaak zijn afgeleid van het geconjugeerde

dialkeenmonomeer.

Een combinatie van isopreen, 1,3-butadien en styreen kan worden gebruikt bij de bereiding van het eerste segment. In zulke gevallen wordt gewoonlijk ongeveer 5 tot ongeveer 40 gew.% styreen, ongeveer 5 tot ongeveer 70 gew.% 1,3-butadien en ongeveer 5 tot ongeveer 70 gew.% isopreen gebruikt. Er wordt in het algemeen de voorkeur aan gegeven dat zulke segmenten ongeveer 10 tot ongeveer 30 gew.% styreen, ongeveer 10 tot ongeveer 50 gew.% 1,3-butadien en ongeveer 10 tot ongeveer 50 gew.% isopreen bevatten.

De polymerisatie in de eerste stap van het proces wordt voortgezet totdat in hoofdzaak alle monomeer is verbruikt. Met andere woorden men laat de polymerisatie volledig aflopen. Omdat een lithiumkatalysator wordt gebruikt voor het polymeriseren van het geconjugeerde dieenmonomeer, wordt een levend polydieensegment voortgebracht. In gevallen waar aromatische vinylmonomeren aanwezig zijn in de eerste polymerisatiestap zal een levend polydieensegment met een aromatisch vinylblok aan het einde daarvan worden geproduceerd. Het levende polydieensegment dat werd gesynthetiseerd zal een getalgemiddeld molecuulgewicht hebben dat in het traject van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt.

Het levende polydieensegment zal bij voorkeur een molecuulgewicht hebben dat binnen het traject van ongeveer 50.000 tot ongeveer 200.000 ligt en zal met meer voorkeur een getalgemiddeld molecuulgewicht hebben dat binnen het traject van ongeveer 70.000 tot ongeveer 150.000 ligt. De tweede stap in het proces van deze uitvinding omvat het gebruik van het levende polydieensegment voor het initiëren van de terpolymerisatie van het 1,3-butadienmonomeer, isopreenmonomeer en styreenmonomeer. Deze terpolymerisatie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van ten minste een polair modificeermiddel. Ethers en tertiaire aminen die als Lewis-basen werken zijn representatieve voorbeelden van polaire modificeermiddelen die kunnen worden gebruikt. Enige specifieke voorbeelden van typische polaire modificeermiddelen omvatten diethylether, di-n-propylether, di-isopropylether, di-n-butylether, tetrahydrofuran, dioxaan, ethyleenglycol-dimethylether, ethyleenglycol-diethylether, diethyleenglycol-dimethylether, diethyleenglycol-diethylether, triethyleenglycol-dimethylether, trimethylamine, triethylamine, N,N,N',N'-tetramethylethyleendiamine, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine, N-fenylmorpholine en dergelijke.

Het modificeermiddel kan tevens een 1,2,3-trialkoxybenzeen of een 1,2,4-trialkoxybenzeen zijn. Enige representatieve voorbeelden van 1,2,3-

- trialkoxibenzenen die kunnen worden gebruikt omvatten 1,2,3-trimethoxybenzeen, 1,2,3-triethoxybenzeen, 1,2,3-tributoxybenzeen, 1,2,3-trihexoxybenzeen, 4,5,6-trimethyl-1,2,3-trimethoxybenzeen, 4,5,6-tri-n-pentyl-1,2,3-triethoxybenzeen, 5-methyl-1,2,3-trimethoxybenzeen en 5-propyl-1,2,3-trimethoxybenzeen. Enige representatieve voorbeelden van 1,2,4-trialkoxibenzenen die kunnen worden gebruikt omvatten 1,2,4-trimethoxybenzeen, 1,2,4-triethoxybenzeen, 1,2,4-tributoxybenzeen, 1,2,4-tripentoxibenzeen, 3,5,6-trimethyl-1,2,4-trimethoxybenzeen, 5-propyl-1,2,4-trimethoxybenzeen en 3,5-dimethyl-1,2,4-trimethoxybenzeen.
- 10 Dipiperidinoethaan, dipyrrolidinoethaan, tetramethylethyleendiamine, diethyleenglycol, dimethylether en tetrahydrofuran zijn representatief voor modificeermiddelen met zeer veel voorkeur. Het Amerikaanse octrooi-schrift 4.022.959 beschrijft het gebruik van ethers en tertiaire aminen als polaire modificeermiddelen meer gedetailleerd.
- 15 De toepassing van 1,2,3-trialkoxibenzenen en 1,2,4-trialkoxibenzenen als modificeermiddelen wordt meer gedetailleerd in het Amerikaanse octrooi-schrift 4.696.986 beschreven. De leren van het Amerikaanse octrooi-schrift 4.022.959 en het Amerikaanse octrooi-schrift 4.669.986 dienen hierin volledig als ingelast te worden beschouwd. De microstructuur van de zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van geconjugeerde dieen-
- 20 monomeren is een functie van de polymerisatietemperatuur en van de hoeveelheid polair modificeermiddel dat aanwezig is. Bij de polymerisatie van 1,3-butadien is bijvoorbeeld bekend dat hogere temperaturen resulteren in lagere vinylgehaltes (lagere hoeveelheden van de 1,2-microstruk-
- 25 tuur). Dienovereenkomstig zal de polymerisatietemperatuur, de hoeveelheid modificeermiddel en het specifieke modificeermiddel dat wordt gekozen, worden bepaald met betrekking tot de uiteindelijke gewenste microstruktuur van het polymeersegment dat wordt gesynthetiseerd.

- In de tweede trap van de werkwijze van deze uitvinding wordt het
- 30 uiteindelijke polymeersegment gesynthetiseerd. Dit wordt kenmerkend gedaan door toevoegen van het polaire modificeermiddel en het 1,3-butadien, isopreen en styreen aan het medium dat het levende polydieensegment, dat in de eerste trap werd bereid, bevat. Dit wordt uitgevoerd door eerst toevoegen van het modificeermiddel aan het medium dat het levende
- 35 polydieensegment bevat en vervolgens toevoegen van styreen, isopreen en 1,3-butadien. Extra oplosmiddel kan eveneens, wanneer noodzakelijk, worden toegevoegd om de totale hoeveelheid monomeren en polymeer in het polymerisatiemedium binnen het bereik van ongeveer 5 tot ongeveer 35 gewichtsprocent (gebaseerd op het totale gewicht van het polymerisatie-

medium inclusief monomeren, polymeer en oplosmiddel) te houden. Het is wenselijk om een voldoende hoeveelheid oplosmiddel toe te voegen om de totale hoeveelheid polymeer en monomeren binnen het traject van ongeveer 10 tot ongeveer 30 gewichtsprocent en bij voorkeur binnen het traject van 5 ongeveer 20 tot ongeveer 25 gewichtsprocent, gebaseerd op het totale gewicht van het reaktiemedium, te houden.

De zich herhalende eenheden in het uiteindelijke segment zijn natuurlijk afgeleid van 1,3-butadien, isopreen en styreen. Het uiteindelijke segment zal kenmerkend bestaan uit ongeveer 5 gewichtsprocent tot 10 ongeveer 60 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van styreen, ongeveer 10 tot ongeveer 80 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van isopreen en ongeveer 10 gewichtsprocent tot ongeveer 70 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien. Er wordt gewoonlijk de voorkeur aan gegeven dat 15 het uiteindelijk segment ongeveer 10 gewichtsprocent tot ongeveer 45 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van styreen, ongeveer 30 tot ongeveer 70 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van isopreen en ongeveer 15 gewichtsprocent tot ongeveer 40 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien bevat. Er wordt de meeste voorkeur aan gegeven dat het uiteindelijk 20 segment ongeveer 20 gewichtsprocent tot ongeveer 30 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van styreen en ongeveer 40 tot ongeveer 60 gewichtsprocent zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van isopreen en ongeveer 20 gewichtsprocent tot ongeveer 30 gewichtsprocent 25 zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien bevat.

In het tweede segment is de verdeling van de zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van styreen, isopreen en butadien in hoofdzaak willekeurig. De uitdrukking "willekeurig" zoals die hierin wordt gebruikt betekent het ontbreken van een definitief patroon. Als algemene regel be- 30 vinden zich minder dan 1% van de totale hoeveelheid zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van styreen in blokken die vier of meer zich herhalende styreeneenheden bevatten. Met andere woorden bevinden zich meer dan 99% van de zich herhalende eenheden die van styreen zijn afgeleid in blokken die minder dan drie zich herhalende styreeneenheden bevatten. Een 35 groot aantal zich herhalende eenheden die van styreen zijn afgeleid zullen zich natuurlijk in blokken bevinden die één zich herhalende styreeneenheid bevat. Zulke blokken die één zich herhalende styreeneenheid bevat zijn aan beide zijden verbonden met zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien of isopreen.

9201683

De terpolymerisatie van butadieen, isopreen en styreen kan bij dezelfde temperatuur worden uitgevoerd als wordt gebruikt bij de synthese van het eerste segment. Deze terpolymerisatie zal echter worden uitgevoerd bij een temperatuur die binnen het traject van ongeveer 5°C tot 5 ongeveer 70°C ligt. De terpolymerisatie zal bij voorkeur worden uitgevoerd bij een temperatuur die binnen het traject van ongeveer 10°C tot ongeveer 40°C ligt en zal met de meeste voorkeur worden uitgevoerd bij een temperatuur die in het traject van ongeveer 15°C tot 30°C ligt.

De tweede polymerisatiestap wordt gewoonlijk voortgezet totdat de 10 monomeren zijn verbruikt. Met andere woorden wordt de terpolymerisatie voortgezet totdat de polymerisatiereactie volledig is afgelopen. Een voldoende hoeveelheid monomeren zal worden gebruikt om een getalgemiddeld molecuulgewicht van het uiteindelijke segment te bereiken dat in het traject van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt. Er wordt gewoon- 15 lijk de voorkeur aan gegeven dat het tweede segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat binnen het traject van 50.000 tot 200.000 ligt, waarbij aan een getalgemiddeld molecuulgewicht in het traject van 70.000 tot 150.000 de meeste voorkeur wordt gegeven.

De verhouding van het getalgemiddelde molecuulgewicht van het eerste 20 segment ten opzichte van het getalgemiddelde molecuulgewicht van het uiteindelijke segment zal kenmerkend in het traject van ongeveer 25/75 tot ongeveer 75/25 liggen. Deze verhouding speelt een rol bij het bepalen van de morfologie van het polymeer en ligt gewoonlijk in het gebied van ongeveer 35/65 tot ongeveer 65/35. De Mooney ML (1+4) viscositeit van de 25 gesegmenteerde rubberachtige polymeren van deze uitvinding zijn in het algemeen hoger dan ongeveer 65 en lager dan ongeveer 100. Er wordt gewoonlijk de voorkeur aan gegeven dat de Mooney ML (1+4) viscositeit van het rubberachtige polymeer binnen het gebied van 70 tot 85 ligt, waarbij aan Mooney ML (1+4) viscositeiten in het gebied van 75 tot 80 de meeste 30 voorkeur wordt gegeven.

Nadat de copolymerisatie is voltooid kan het gesegmenteerde rubberachtige polymeer worden gewonnen uit het organische oplosmiddel. Het gesegmenteerde rubberachtige polymeer kan op iedere wijze uit het organische oplosmiddel en residu worden gewonnen, zoals decanteren, filtreren, 35 centrifugeren en dergelijke. Het is vaak wenselijk om het gesegmenteerde rubber uit het organische oplosmiddel te precipiteren door toevoeging van kleine alcoholen, die ongeveer 1 tot ongeveer 4 koolstofatomen bevatten, aan de oplossing van het polymeer. Geschikte kleine alcoholen voor het precipiteren van het gesegmenteerde polymeer uit de polymeeroplossing om-

vatten methanol, ethanol, isopropylalcohol, n-propylalcohol en tert-butylalcohol. Het toepassing van kleine alcoholen voor het precipiteren van het gesegmenteerde polymeer uit de polymeeroplossing "doodt" tevens het levende polymeer door inaktivering van de lithium-eindgroepen. Nadat
 5 het gesegmenteerde polymeer is verkregen uit de oplossing kan stoomstrippen worden toegepast om het gehalte aan vluchtige organische verbindingen in het gesegmenteerde polymeer te verminderen.

Er zijn belangrijke voordelen verbonden aan het toepassen van de gesegmenteerde rubberachtige polymeren van deze uitvinding bij de be-
 10 reiding van verbindingen voor loopvlakken van banden. Verbindingen voor loopvlakken van banden kunnen worden bereid met gebruik van deze gesegmenteerde polymeren, zonder de noodzaak om extra rubbers hierin te mengen. In veel gevallen is het echter wenselijk om het gesegmenteerde elastomeer met één of meer extra rubbers te mengen voor het verkrijgen
 15 van de gewenste gedragsskarakteristieken van de verbinding voor het loopvlak van een band. De gesegmenteerde rubber kan bijvoorbeeld worden gemengd met natuurrubber voor de bereiding van verbindingen voor loopvlakken van personenwagens met uitmuntende rolweerstand, traktie- en slijtagekarakteristieken van het loopvlak. Zulke mengsels bevatten gewoonlijk
 20 ongeveer 5 tot ongeveer 40 gewichtprocent natuurrubber en ongeveer 60 tot ongeveer 95% van het gesegmenteerde elastomeer. Banden voor hoge prestaties die zeer uitzonderlijke traktiekarakteristieken hebben, maar een enigszins samengestelde slijtage van het loopvlak, kunnen worden bereid door mengen van het gesegmenteerde elastomeer met oplossing- of emulsie-
 25 styreen-butadien-rubber (SBR). In gevallen waar slijtage van het loopvlak belangrijker is dan traktie kan hoog cis-1,4-polybutadien worden gesubstitueerd voor het SBR. De gesegmenteerde rubbers van deze uitvinding kunnen in ieder geval worden gebruikt voor het verbeteren van de traktie, de slijtage van het loopvlak en de rolweerstand van banden die
 30 daaruit worden vervaardigd.

Deze uitvinding wordt toegelicht aan de hand de volgende voorbeelden. Tenzij specifiek anders aangegeven zijn alle delen en percentages ten opzichte van gewicht.

35

Voorbeelden I-III

In deze serie van experimenten werden rubberachtige elastomeren met goede prestaties bereid onder toepassing van de technieken van deze uitvinding. De gesegmenteerde rubbers met goede prestaties die in deze serie van experimenten werden gesynthetiseerd bestonden uit een eerste segment

9201683

dat bestond uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien en een tweede segment die bestond uit zich herhalende die zijn afgeleid van styreen, isopreen en 1,3-butadien. De zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van styreen, isopreen en 1,3-butadien in het
 5 uiteindelijke segment van deze gesegmenteerde polymeren bevonden zich in willekeurige volgorde.

De gesegmenteerde polymeren die in deze serie van experimenten werden bereid, werden in een polymerisatiereaktor van 3,8 liter gesynthetiseerd. Bij de werkwijze die werd gevolgd, werd 1000 gram van een
 10 voormengseloplossing, die 17,6% 1,3-butadien bevat, in de polymerisatiereaktor geladen. De voormengseloplossing van het monomeer was van tevoren gezuiverd van verontreinigingen met een oplossing van n-butyl-lithium. De polymerisatie werd op gang gebracht door het toevoegen van 1,4 ml van een 1,1 M oplossing van n-butyllithium. De reaktor werd op een
 15 temperatuur van ongeveer 65°C gehouden tot een vrijwel volledige omzetting werd bereikt.

Vervolgens werd 1,15 ml van een 5,37 M oplossing van 2,2-ditetrahydrofurylpropan (DTP) aan de reaktor toegevoegd. Daarna werd 1000 gram van een voormengseloplossing, die styreen, isopreen en 1,3-butadien be-
 20 vat, toegevoegd. De voormengselmonomeeroplossing bevatte een verhouding van styreen tot isopreen tot 1,3-butadien van 25:50:25. De polymerisatie werd voortgezet tot een vrijwel volledige omzetting was bereikt. De reactietemperatuur die wordt gebruikt, wordt getoond in tabel A.

De drie gesegmenteerde polymeren die zijn gesynthetiseerd in deze
 25 serie van experimenten vertoonden twee glasovergangstemperaturen die binnen de trajecten van ongeveer -93°C tot ongeveer -95°C en ongeveer 0°C tot 10°C lagen. De microstructuur van de bereide gesegmenteerde polymeren wordt eveneens in tabel A getoond.

Voorbeeld IV

30 In dit experiment werd een gesegmenteerde rubber met goede prestaties bereid met gebruik van in hoofdzaak dezelfde werkwijze zoals is beschreven bij voorbeeld I-III. In dit experiment werd 1,3-butadien echter vervangen door isopreen in de eerste stap van de polymerisatie. Dienovereenkomstig had het gesegmenteerde rubber dat bij dit experiment werd be-
 35 reid een eerste blok dat bestond uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van isopreen. Het bereide polymeer vertoonde een enkele glasovergangstemperatuur bij -52°C. De microstructuur van het bereide polymeer wordt weergegeven in tabel A. Bij al deze synthesesewerkwijzen werd de polymerisatie afgebroken met methanol en werd het gesegmenteerde polymeer

gestabiliseerd met 1 dph (delen per honderd delen rubber) van een anti-oxidans. De gesegmenteerde rubbers werden vervolgens gewonnen door verdampen van het oplosmiddel in een vacuümvoven die op een temperatuur van 50°C werd gehouden. Het duurde ongeveer 2¹/₄ uur voor het drogen was voltooid.

Tabel A

Voorbeeld	Psm. Temp. voor uiteinde- lijke segment	Tg	Mooney ML-4	1,2-PBd	1,4-PBd	1,2-PI	3,4-PI	1,4-PI	Sty
I	23°C	-93 + 7	79	10	52	5	19	3	13
II	65°C	-95 + 0	64	10	52	4	19	4	14
III	18°C	-95 +10	66	10	52	5	20	2	14
IV	65°C	-52	65	7	5	3	25	48	14

De gesegmenteerde rubbers met goede prestaties die werden verkregen, werden vervolgens gemengd met gebruik van een standaard formulering die roet, zwavel, natuurrubber en een versneller bevat. De natuurrubber was in het mengsel aanwezig in een verhouding van 1:1 ten opzichte van het gesegmenteerde polymeer. In voorbeeld IIb en IVb bevatte de bereide verbinding echter geen natuurrubber. Met andere woorden bevatte de verbinding die in voorbeeld IIb werd gehard alleen het gesegmenteerde polymeer. De viscoelastische eigenschappen van deze geharde mengsels wordt weer-

10

Tabel B

Voorbeeld	Tan Delta bij 0°C	Tan Delta bij 60°C
I	0,301	0,083
IIa	0,245	0,090
IIb	0,281	0,089
III	0,232	0,082
IVa	0,231	0,111
IVb	0,476	0,123

15

Tabel B toont dat de gesegmenteerde polymeren van deze uitvinding lage tan delta waarden bij 60°C hebben, terwijl ze zeer hoge tan delta waarden bij 0°C hebben. Lage tan delta waarden bij 60°C zijn een indicatie voor goede rolweerstand wanneer de rubbers zijn opgenomen in het loopvlak van banden en hoge tan delta waarden bij 0°C zijn een indicatie voor goede traktiekaracteristieken. Dienovereenkomstig kunnen loopvlakken van banden worden vervaardigd met de gesegmenteerde polymeren van deze uitvinding, die zowel verbeterde traktiekaracteristieken als rolweerstand hebben. Voorbeeld I geeft een uitstekende verbinding voor het loopvlak van een band weer, die uitmuntende traktie, duurzaamheid van het loopvlak en rolweerstand verschaft. Dat is omdat deze verbinding een tan delta bij 0°C heeft die groter is dan 0,3, terwijl deze een tan delta bij 60°C heeft die kleiner is dan 0,090. De verbinding die wordt weergegeven in voorbeeld IVb zou in banden kunnen worden gebruikt voor het verschaffen van uitzonderlijke traktiekaracteristieken met een enigszins verminderde rolweerstand. Zulke verbindingen zijn natuurlijk zeer gewenst bij banden voor goede prestaties. In ieder geval heeft de verbinding die

35

wordt weergegeven in IVb een tan delta bij 0°C die hoger is dan 0,40, wat een indicatie is voor uitmuntende traktiekaracteristieken. Niettemin behouden de verbindingen die in voorbeeld IVb zijn bereid nog steeds een tan delta bij 60°C die lager is dan 0,150. Zulke verbindingen die grote
5 verschillen vertonen tussen de tan delta waarde bij 0°C en de tan delta waarde bij 60°C bieden een reeks van voordelen bij de bereiding van verbindingen die worden toegepast als loopvlakken van banden. Er wordt bijvoorbeeld in het algemeen aangenomen dat het goed is als het verschil tussen tan delta bij 0°C en tan delta bij 60°C 0,150 of groter is. Het is
10 uitstekend wanneer het verschil tussen tan delta bij 0°C en tan delta bij 60°C 0,2 of groter is en het is zeer uitzonderlijk wanneer het verschil in tan delta waarden groter is dan 0,25.

Conclusies

1. Rubberpolymeer dat een uitstekende combinatie van eigenschappen heeft voor gebruik bij het vervaardigen van loopvlakken van banden, met het kenmerk, dat het uit zich herhalende eenheden bestaat die in hoofd-
5 zaak van ten minste een geconjugeerd dieneenmonomeer zijn afgeleid, waarin het eerste segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat binnen het traject van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt; en (b) een uiteindelijk segment dat bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn
10 afgeleid van 1,3-butadien, isopreen en styreen, waarin de zich herhalende eenheden in het uiteindelijke segment in hoofdzakelijk willekeurige volgorde zijn en waarin het uiteindelijke segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat in het traject van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt.

2. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
15 het uiteindelijke segment bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van ongeveer 30 tot ongeveer 70 gewichtsprocent isopreen, ongeveer 15 tot ongeveer 40 gewichtsprocent 1,3-butadien en ongeveer 10 tot ongeveer 45 gewichtsprocent styreen.

3. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
20 het uiteindelijke segment bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van ongeveer 40 tot ongeveer 60 gewichtsprocent isopreen, ongeveer 20 tot ongeveer 30 gewichtsprocent 1,3-butadien en ongeveer 20 tot ongeveer 30 gewichtsprocent styreen.

4. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat
25 de Mooney ML (1+4) viscositeit van het rubberachtige polymeer binnen het traject van ongeveer 70 tot ongeveer 85 ligt.

5. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat het getalgemiddelde molecuulgewicht van het eerste segment binnen het traject van ongeveer 50.000 tot ongeveer 200.000 ligt en waarin het
30 getalgemiddelde molecuulgewicht van het uiteindelijke segment binnen het traject van ongeveer 50.000 tot ongeveer 200.000 ligt.

6. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat het getalgemiddelde molecuulgewicht van het eerste segment binnen het traject van ongeveer 70.000 tot ongeveer 150.000 ligt en waarin het
35 getalgemiddelde molecuulgewicht van het vinylsegment binnen het traject van ongeveer 70.000 tot ongeveer 150.000 ligt.

7. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 5-6, met het kenmerk, dat het rubberachtige polymeer een Mooney ML (1+4) viscositeit heeft die binnen het traject van ongeveer 75 tot ongeveer 80 ligt.

9201683

8. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 1-7, met het kenmerk, dat het eerste segment bestaat uit herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien.

9. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 1-7, met het kenmerk, dat
5 het eerste segment bestaat uit herhalende eenheden die zijn afgeleid van isopreen.

10. Werkwijze voor de bereiding van een rubberachtig polymeer dat een uitstekende combinatie van eigenschappen heeft voor gebruik bij de vervaardiging van loopvlakken voor banden, gekenmerkt, doordat
10 (a) de polymerisatie van een geconjugeerd dieneenmonomeer met een lithium-initiator bij hoofdzakelijk afwezigheid van polaire modificeermiddelen bij een temperatuur die in het traject van ongeveer 5°C tot ongeveer 100°C ligt voor het voortbrengen van een levend polydieensegment met een getalgemiddeld molecuulgewicht dat in het traject van ongeveer 25.000 tot
15 ongeveer 350.000 ligt; en (b) de toepassing van het levende polydieensegment voor het initiëren van de terpolymerisatie van 1,3-butadien, isopreen en styreen, waarin de terpolymerisatie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van ten minste één polair modificeermiddel bij een temperatuur die in het traject van ongeveer 5°C tot ongeveer 70°C ligt voor het
20 voortbrengen van een uiteindelijk segment dat bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien, isopreen en styreen, waarin het uiteindelijke segment een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft dat binnen het traject van ongeveer 25.000 tot ongeveer 350.000 ligt.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de terpoly-
25 merisatie van stap (b) wordt uitgevoerd bij een temperatuur die binnen het traject van ongeveer 10°C tot ongeveer 40°C ligt.

12. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de terpoly-
merisatie van stap (b) wordt uitgevoerd bij een temperatuur die binnen het traject van ongeveer 15°C tot ongeveer 30°C ligt.

30 13. Werkwijze volgens conclusie 10-12, met het kenmerk, dat het geconjugeerde dieneenmonomeer dat in stap (a) wordt gepolymeriseerd uit 1,3-butadien bestaat.

14. Werkwijze volgens conclusie 10-12, met het kenmerk, dat het geconjugeerde dieneenmonomeer dat in stap (a) wordt gepolymeriseerd uit
35 isopreen bestaat.

15. Werkwijze volgens conclusie 10-12, met het kenmerk, dat de monomeren die in stap (b) worden geterpolymeriseerd bestaan uit 30 tot 70 gewichtsprocent isopreen, 15 tot 40 gewichtsprocent 1,3-butadien en 10 tot 45 gewichtsprocent styreen.

16. Werkwijze volgens conclusie 10-12, met het kenmerk, dat de monomeren die in stap (b) worden geterpolymeriseerd bestaan uit ongeveer 40 tot ongeveer 60 gewichtsprocent isopreen, ongeveer 20 tot ongeveer 30 gewichtsprocent 1,3-butadien en ongeveer 20 tot ongeveer 30 gewichtsprocent styreen.

17. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het eerste segment bestaat uit zich herhalende eenheden die zijn afgeleid van 1,3-butadien, isopreen en styreen.

18. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de zich herhalende eenheden in het eerste segment zijn afgeleid van ongeveer 5 tot ongeveer 40 gewichtsprocent styreen, ongeveer 5 tot ongeveer 70 gewichtsprocent 1,3-butadien en ongeveer 5 tot ongeveer 70 gewichtsprocent isopreen.

19. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat het geconjugeerde dieneenmonomeer dat in stap (a) wordt gepolymeriseerd uit 1,3-butadien bestaat en waarin de terpolymerisatie van stap (b) wordt uitgevoerd bij een temperatuur die binnen het traject van ongeveer 10°C tot ongeveer 40°C ligt.

20. Rubberachtig polymeer volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het eerste segment uit zich herhalende eenheden bestaat die zijn afgeleid van 1,3-butadien en waarin het rubberachtige polymeer een Mooney ML (1+4) viscositeit heeft die binnen het traject van ongeveer 70 tot ongeveer 85 ligt.