

Polyisobutenderivate als Additiv in Kautschuken

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung verschiedener Polyisobutenderivate als Additive in Kautschuken, besonders zur Dispergierung und Kompatibilisierung von Zusatzstoffen in Kautschuken für Fahrzeugreifen.

Bei modernen Fahrzeugreifen werden erhöhte Anforderungen an deren Eigenschaften und Nachhaltigkeitsaspekten gestellt, insbesondere an einen geringen Rollwiderstand, um den Kraftstoffverbrauch und damit verbundene Emissionen zu senken, und eine hohe Abriebsfestigkeit, um die Emission von Reifenabrieb an die Umgebung zu verringern und die Lebensdauer der Reifen zu erhöhen, ohne gleichzeitig die Haftung der Reifen auf dem Untergrund unter verschiedenen Bedingungen zu verschlechtern.

15 In den Kautschukmassen können die Fahrzeugreifen zur Verbesserung dieser Eigenschaften verschiedene Füllmaterialien sowie Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Bei den Füllmaterialien handelt es sich häufig um anorganische Materialien, wie Ruß, Silikate oder Zinkoxid, bei den Kautschuken dagegen um unpolare Polymere, ist die Mischbarkeit und

20 Verträglichkeit dieser Komponenten oftmals schlecht. Bei anderen Additiven, wie Vulkanisationsbeschleunigern und -aktivatoren, Antioxidantien sowie Plastifizierern, ist eine einheitliche Verteilung innerhalb des Kautschuks erforderlich, damit sie gleichmäßig ihre Wirkung entfalten können.

25 Somit besteht ein Bedarf an Additiven, mit denen Füllmaterialien, wie Ruß, Silikate oder Zinkoxid, sowie die anderen genannten Additive besser in Kautschuke eingearbeitet werden können und die Funktionen in den Kautschuken bzw. bei deren Herstellung erfüllen können, beispielsweise als Antioxidans, Aktivator oder Plastifizierer.

30 Aus WO 2007/70063 ist es bekannt, Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid (PIBSA) als Prozeßhilfsmittel in bromierte Butylkautschuke einzuarbeiten, was die Verarbeitung erleichternde Viskosität sowie Härtingszeit bewirkt. Für das Molekulargewicht des PIBSA wird ein Bereich von 400 bis 5000 und eine Anhydridfunktionalität von 0,5 bis 2,0 mol% angegeben, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht bis zu 10000 gehen kann, ohne daß dafür

35 kommerziell zugängliche Produkte angegeben werden.

Andere Wirkungen als als Prozeßhilfsmittel wird für das Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid nicht angegeben und sind aus den Beispielen nicht herzuleiten.

Aus DE 19941166 A1 ist die Wirkung von Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid bekannt, in einer
5 Gummizusammensetzung das Griffvermögen und die Abriebsbeständigkeit zu verbessern.

WO 2009/158604 beschreibt den Einsatz von Metallsalzen von Polyisobutenbernsteinsäuren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 250 bis 100000 in Gummimischungen zur Verbesserung der Eigenschaften der Gummimischungen.

10

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von Polyisobutenderivaten, enthaltend

- mindestens eine von Polyisobuten abgeleitete Kette sowie
- mindestens ein Strukturelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

-- Hydroxygruppen (-OH),

15 -- Carboxygruppen (-COOH) und deren Derivate,

-- Sulfid- bzw. Mercaptogruppen ($-S_x-R^{10}$), mit $x = 1$ bis 4,

-- Silicium enthaltenden funktionellen Gruppen ($-Si(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3)$),

-- Aminogruppen ($-NR^4R^5$) und

-- quartären Ammoniumgruppen ($-N^+R^6R^7R^8$)

20 als Additiv in Kautschuken, besonders Synthesekautschuken.

Die genannten Additive sind besonders geeignet zur Verbesserung der Dispergierbarkeit und/oder Kompatibilität von Ruß, Zinkoxid und/oder Silikaten in Kautschuken, besonders Synthesekautschuken.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, enthaltend

- mindestens einen Kautschuk, bevorzugt Synthesekautschuk,
- mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruß, Zinkoxid und Silikaten, sowie

30 - mindestens ein Polyisobutenderivat, enthaltend

- mindestens eine von Polyisobuten abgeleitete Kette sowie
- mindestens ein Strukturelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

-- Hydroxygruppen (-OH),

-- Carboxygruppen (-COOH) und deren Derivate,

35 -- Sulfid- bzw. Mercaptogruppen ($-S_x-R^{10}$), mit $x = 1$ bis 4,

-- Silicium enthaltenden funktionellen Gruppen ($-Si(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3)$),

- Aminogruppen ($-NR^4R^5$) und
- quartären Ammoniumgruppen ($-N^+R^6R^7R^8$).

Die Erfindung wird im folgenden näher erläutert:

5

Kautschuk

In Fahrzeugreifenmischungen, insbesondere für die Laufflächen, werden beispielhaft Mischungen von Butylkautschuk mit Dien-Elastomeren und andere Bestandteile eingesetzt.

10

Derartige Mischungen sind beispielsweise beschrieben in WO2019/199839 A1, Absatz [0008] bis [0070], was durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

- Unter den Dien-Elastomeren werden Homo- und Copolymere von Dien-Monomeren verstanden, bevorzugt Polybutadiene, Styrol-Butadien-Copolymere und Polyisopren.

15

Die Dien-Elastomere weisen in der Regel eine Glasübergangstemperatur T_g von -75 bis 0°C auf

20 Polybutadiene

Bei diesen handelt es sich um Polymere von 1,3-Dienen, bevorzugt Buta-1,3-dien mit einer cis-1,4-Verknüpfung von mindestens 95%.

- 25 Andere Comonomere können in geringen Mengen einpolymerisiert werden.

Styrol-Butadien-Copolymere

- Typische Styrol-Butadien-Copolymere weisen einen Gehalt von Styrol von 5 bis 60, bevorzugt 20 bis 50 Gew% auf, wobei die restlichen Comonomere überwiegend 1,3-Butadien sind. Der Gehalt von 1,2-Einheiten beträgt in der Regel 4 bis 80 mol% und der von cis-1,4-Einheiten mehr als 80 mol%.

30

Denkbar sind auch Styrol-Butadien-Isopren-Terpolymere.

35

Polyisopren

Darunter werden Homo- und Copolymere von Isopren verstanden, die natürlichen oder bevorzugt synthetischen Ursprungs sein können.

5

Bei diesen beträgt der Anteil von cis-1,4-Einheiten mindestens 90 mol%, bevorzugt mindestens 98 mol%.

Butylkautschuk

10

Dabei handelt es sich um Copolymere von 85 bis 99,5 mol%, bevorzugt 90 bis 99,5, besonders bevorzugt 95 bis 99,5 mol% C₄-C₇-Isoolefinen mit 0,5 bis 15 mol%, bevorzugt 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 mol% C₄-C₁₄-konjugierten Dienen.

15 Bevorzugtes Isoolefin ist Isobuten, bevorzugte konjugierte Diene sind 1,3-Butadien und Isopren, besonders bevorzugt Isopren.

Der Butylkautschuk weist ein viskositätsmittleres Molekulargewicht von 100000 bis 1500000, bevorzugt 250000 bis 800000 auf.

20

Plastifizierer

Plastifizierer (Prozeßöle) verbessern die Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung, zumeist handelt es sich bei diesen um Ester von aliphatischen Säuren, beispielsweise Fettsäureester
25 und Fettsäureglyceride, bevorzugt natürlich vorkommende Öle, wie Sonnenblumenöl oder Rapsöl, oder Kohlenwasserstoffe, wie paraffinische Öle, aromatische Öle, naphthenische Petroleumöle und Polybutenöle.

Weiterhin als Plastifizierer geeignet sind solche Harze, wie sie als Tackifier für Klebstoffe und
30 Farben bekannt sind. Bei diesen handelt es sich bevorzugt um Copolymere von C₅-Fraktionen von Naphtha oder Steamcrackerausträgen mit Vinylaromaten, besonders um Copolymere von 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-Butenen, 1,2-Butadien, 3-Methyl-1-buten, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Pentene, Isopren, Cyclopentadien, das auch als Dicyclopentadien Dimer vorliegen kann, Piperylen, Cyclopenten, 1-Methylcyclopenten, 1-Hexen, Methylcyclopentadiene
35 oder Cyclohexen. Besonders handelt es sich um Copolymere von Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien mit Vinylaromaten, besonders Styrol, α -Methylstyrol, o-, m- oder p-

Methylstyrol oder Divinylstyrol. Diese Vinylaromaten sind Bestandteil der C₉-Fraktionen von Naphtha oder Steamcrackerausträgen.

- Bevorzugte Harze als Plastifizierer sind Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien-
- 5 Copolymere, Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien-Styrol-Copolymere, Polylimonene, Limonen-Styrol-Copolymere, Limonen- Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien-Copolymere, C₅-Fraktions-Styrol-Copolymere sowie C₅-Fraktions-C₉-Fraktions-Copolymere.

Füllmittel

10

Beispiele für Füllmittel sind Kalziumcarbonat, Tone, Glimmer, Kieselerde, Silikate, Talkum, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid und Ruß sein, bevorzugt Zinkoxid, Silikate und Ruß,

Typische Teilchengrößen liegen im Bereich von 0,0001 bis 100 µm.

15

Unter Silikaten werden hier Derivate der Kieselsäure verstanden, auch in Form ihrer Kalzium- oder Aluminiumverbindungen. Die Silikate können aus Lösung oder pyrogen erhalten werden und kolloid oder gefällt vorliegen. Bevorzugt werden hochdispergierbare Silikate eingesetzt.

- 20 Die BET-Oberfläche beträgt in der Regel weniger als 450 m²/g, bevorzugt 30 bis 400.

Antioxidans

- Antioxidantien wirken gegen einen oxidativen Abbau, insbesondere sind p-Phenylendiamine zu
- 25 nennen, beispielsweise N,N'-alkyl- oder aryldisubstituierte p-Phenylendiamine, besonders bevorzugt ist N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenylenediamin.

Härter, Vernetzer, Aktivatoren

- 30 Die Kautschukzusammensetzungen werden mit Hilfe mindestens eines Härters und mindestens eines Vernetzers umgesetzt, die dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind.

Beispiele dafür sind organische Peroxide und Polyamine.

- 35 Insbesondere wird dafür Schwefel als Vulkanisierungsmittel verwendet.

Als Aktivatoren für den Vulkanisierungsprozeß werden Amine, Diamine, Guanidine, Thioharnstoffe, Thiatole, Thiram, Sulfenamide, Sulfenimide, Thiocarbamate und Xanthate eingesetzt.

- 5 Als Vernetzer können Schwefel, Metalloxide, Fettsäuren, besonders Stearinsäure, und insbesondere Organosilan-Vernetzer (siehe unten bei den Silan-Kopplungsmitteln) eingesetzt werden, beispielsweise Vinyl triethoxysilan, Vinyl-tris-(beta-methoxyethoxy)silan, Methacryloyl-propyltrimethoxysilan, gamma-Amino-propyl triethoxysilan, gamma-Mercaptopropyl-trimethoxysilan und dergleichen.

10

In einer besonderen Ausführungsform wird bis-(3-Triethoxysilylpropyl)tetrasulfid eingesetzt.

Als Metalloxide können eingesetzt werden ZnO, CaO, MgO, Al₂O₃, CrO₃, FeO, Fe₂O₃ und NiO. Diese können als Oxide oder als die entsprechende Fettsäureverbindung eingesetzt werden, bevorzugt als Stearat.

15

Unter diesen ist Zinkoxid bevorzugt.

Silan-Kopplungsmittel

20

Typische Kupplungsmittel sorgen für eine stabile chemische und/oder physikalische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Bestandteilen, beispielsweise Füllmittel und Kautschuken.

- 25 Typischerweise handelt es sich um Schwefel-haltige Verbindungen, Organosilane oder Polysiloxane.

Bevorzugt sind solche Kopplungsmittel, die eine Polysulfidgruppe und eine Alkoxysilylgruppe tragen, besonders bevorzugt sind Silane polysulfide, beispielsweise Bis((C₁-C₄)alkoxy(C₁-

30

C₄)alkylsilyl(C₁-C₄)alkyl)polysulfide, (besonders Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide), wie zum Beispiel Bis(3-trimethoxysilylpropyl) oder Bis(3-triethoxysilylpropyl)polysulfid. Weitere Beispiele sind Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) der Formel [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂, oder Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD) der Formel [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂. Andere Beispiele sind Bis(mono(C₁-C₄)alkoxy di(C₁-C₄)alkylsilylpropyl)polysulfid, besonders Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide), insbesondere Bis(monoethoxydimethylsilylpropyl)tetrasulfid.

35

Zusammensetzung

Der Butylkautschuk macht beispielsweise in der Laufflächenmischung eine Fahrzeugreifens 5 bis 40, bevorzugt 5 bis 25 phr aus. Mit "phr" (parts per hundred rubber) wird die

5 Zusammensetzung bezogen auf die 100 Massenteile des Polymerblends angegeben.

Polybutadiene können 30 bis 50 phr, Styrol-Butadien-Copolymere 40 bis 70 und Polyisoprene 0 bis 20 phr ausmachen, mit der Maßgabe, daß die Summe dieser Polymere 100 phr ergeben. Alle Nicht-Kautschukbestandteile werden auf die Summe dieser Polymere bezogen.

10

Der Anteil der Füllmittel, besonders Ruß und Silikate, beträgt in der Regel 20 bis 200 phr, bevorzugt 30 bis 150 phr.

Der Anteil an Plastifizierern beträgt in der Regel 10 bis 30 phr.

15

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, Kautschukmischungen, bevorzugt den oben beschriebenen, mindestens ein Polyisobutenderivat, enthaltend

- mindestens eine von Polyisobuten abgeleitete Kette sowie
- mindestens ein Strukturelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

20

- Hydroxygruppen (-OH),
- Carboxygruppen (-COOH) und deren Derivate,
- Sulfid- bzw. Mercaptogruppen ($-S_x-R^{10}$), mit $x = 1$ bis 4,
- Silicium enthaltenden funktionellen Gruppen ($-Si(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3)$),
- Aminogruppen ($-NR^4R^5$) und

25

- quartären Ammoniumgruppen ($-N^+R^6R^7R^8$)

beizumischen und so die Dispergierbarkeit und/oder Kompatibilität besonders der Füllmittel in den Kautschukmassen zu verbessern.

Diese Polyisobutenderivate werden im folgenden näher beschrieben:

30

Bei dem Polyisobuten, das der Kette zugrundeliegt handelt es sich um iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltende Homo- und Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 500 bis 50000, bevorzugt 550 bis 40000, besonders bevorzugt 650 bis 30000, ganz besonders bevorzugt 750 bis 20000 und insbesondere 900 bis 15000.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisobuten um solches mit einem M_n von 950 bis 1050. Unter diesen Polyisobutenen sind solche mit einem hohen Gehalt

- an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen (α -Doppelbindungen) bevorzugt, besonders solche mit einem Gehalt an α -Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 70 Mol-% und ganz besonders bevorzugt wenigstens 80 Mol-%. Diese werden als hochreaktive Polyisobutene
- 5 bezeichnet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisobuten um solches mit einem Mn von 2300 bis 10000.

- 10 Für die Herstellung solcher iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltender Homo- oder Copolymere eignen sich als Isobuten-Quelle sowohl Rein-Isobuten als auch Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C4-Raffinate, insbesondere "Raffinat 1", C4-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C4-Schnitte aus Steamcrackern und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien
- 15 befreit sind. Ein C4-Kohlenwasserstoffstrom aus einer FCC-Raffinerieeinheit ist auch als "b/b"-Strom bekannt. Weitere geeignete Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise der Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder der Produktstrom aus einer Metathese-Einheit, welche in der Regel nach üblicher Aufreinigung und/oder Aufkonzentrierung eingesetzt werden. Geeignete C4-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der
- 20 Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Die Anwesenheit von 1-Buten sowie von cis- und trans-2-Buten ist weitgehend unkritisch. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den genannten C4-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. So besteht Raffinat 1 in der Regel im wesentlichen aus 30 bis 50 Gew.-% Isobuten, 10 bis 50 Gew.-% 1-Buten, 10 bis 40 Gew.-% cis- und trans-2-Buten sowie 2 bis 35
- 25 Gew.-% Butanen; beim erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren verhalten sich die unverzigten Butene im Raffinat 1 in der Regel praktisch inert und nur das Isobuten wird polymerisiert. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Monomerquelle für die Polymerisation einen technischen C4-Kohlenwasserstoffstrom mit einem Isobuten-Gehalt von 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 99 Gew.-%, vor allem von 1 bis 90 Gew.-%, besonders
- 30 bevorzugt von 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere einen Raffinat 1-Strom, einen b/b-Strom aus einer FCC-Raffinerieeinheit, einen Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder einen Produktstrom aus einer Metathese-Einheit ein.

- Insbesondere bei Verwendung eines Raffinat 1-Stromes als Isobutenquelle hat sich die
- 35 Verwendung von Wasser als alleinigem oder als weiterem Initiator bewährt, vor allem wenn man bei Temperaturen von -20°C bis +30°C, insbesondere von 0°C bis +20°C, polymerisiert. Bei Temperaturen von -20°C bis +30°C, insbesondere von 0°C bis +20°C, kann man bei

Verwendung eines Raffinat 1-Stromes als Isobutenquelle jedoch auch auf den Einsatz eines Initiators verzichten.

Das genannte Isobuten-haltige Monomerengemisch kann geringe Mengen an Kontaminanten wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es zu kritischen Ausbeute- oder Selektivitätseinbußen kommt. Es ist zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomerengemisch entfernt.

10

Es können, wenn auch weniger bevorzugt, auch Monomermischungen von Isobuten beziehungsweise des Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs mit olefinisch ungesättigten Monomeren, welche mit Isobuten copolymerisierbar sind, umgesetzt werden. Sofern Monomermischungen des Isobutens mit geeigneten Comonomeren copolymerisiert werden sollen, enthält die Monomermischung vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% und insbesondere wenigstens 20 Gew.-% Isobuten, und vorzugsweise höchstens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 90 Gew.-% und insbesondere höchstens 80 Gew.-% Comonomere.

20 Diese Polyisobutenketten können direkt mit dem anderen Strukturelement verbunden oder durch einen weiteren Spacer getrennt sein.

Ein Beispiel für einen solchen Spacer sind aromatische Gruppen, insbesondere Phenylengruppen bei Polyisobuten-substituierten Phenolen. Dabei fungiert die Phenylengruppe als verbindender Spacer zwischen Polyisobutenkette und dem Strukturelement der Hydroxygruppe.

Ein weiteres Beispiel für Spacer sind Bernsteinsäuregruppen in Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydride (PIBSA). Dies sind durch En-Reaktion von hochreaktiven Polyisobutenen mit Maleinsäureanhydrid erhältlich und dienen als Ausgangsverbindungen für weitere Derivate.

30

Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Hydroxygruppe (-OH)

Diese Polyisobutenderivate können mindestens eine Hydroxygruppe enthalten, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2 und besonders bevorzugt eine Hydroxygruppe.

5

Die Hydroxygruppen können beispielsweise direkt an die Polyisobutenkette gebunden sein oder über einen Spacer.

Derivate, in denen die Hydroxygruppe direkt an die Polyisobutenkette gebunden sind, sind erhältlich beispielsweise über Epoxidierung von hochreaktivem Polyisobuten und anschließender Hydrolyse. Ein derartiger Reaktionsweg ist beispielsweise beschrieben in EP 1124812 B1.

Wie bereits oben beschrieben kann die Hydroxygruppe auch über einen Spacer mit der Polyisobutenkette verbunden sein, wie bei Polyisobutenyl-substituierten Phenolen.

Derartige Polyisobutenyl-substituierten Phenole weisen die Formel

PIB-Ph-OH

20

auf, worin

PIB für eine C₈-C₃₅₀₀-Polyisobutyl oder C₈-C₃₅₀₀-Polyisobutenylgruppe und Ph für eine unsubstituierte oder optional substituierte 1,2- oder bevorzugt 1,4-Phenylengruppe steht.

25

Substituenten an der Phenylengruppe können bevorzugt eine Methyl- oder Methoxygruppe sein, bevorzugt ist die Phenylengruppe unsubstituiert.

Diese Polyisobutenderivate, die mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) enthalten, werden bevorzugt als Antioxidantien in Kautschuken verwendet, insbesondere solche der Formel PIB-Ph-OH.

30

In einer weiteren Ausführungsform werden diese Polyisobutenderivate, die mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) enthalten, als Aktivatoren für das Vulkanisieren in Kautschuken verwendet.

35

Weiterhin können Polyisobutenderivate, die mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) enthalten, als Comonomer eingebaut werden in Reaktionsprodukte der Polymerisation von Acetylen mit p-Alkylphenolen, wie beschrieben in der unveröffentlichten Europäischen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 20175613.7 und dem Einreichdatum 20. Mai 2020, dort besonders von
5 Seite 2, Zeile 19 bis Seite 5, Zeile 6, was hiermit per Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

Derartige Reaktionsprodukte der Polymerisation von Acetylen mit p-Alkylphenolen, die als p-Alkylphenol zumindest teilweise mindestens ein Polyisobutenderivat, das mindestens eine
10 Hydroxygruppe (-OH) enthält, in eingebauter Form enthält, können in einer Ausführungsform in den Kautschuken als Antioxidantien eingesetzt werden. In einer anderen Ausführungsform können sie als Plastifizierer in den Kautschuken eingesetzt werden, bevorzugt in Mengen von 10 bis 30 phr.

15 Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Carboxygruppe (-COOH) und deren Derivate

Diese Polyisobutenderivate können mindestens eine Carboxygruppe enthalten, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2 und besonders bevorzugt zwei Carboxygruppen.

20 Unter Derivaten von Carboxygruppen werden dabei verstanden
- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylester, besonders bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, sowie
- gemischte Ester, bevorzugt gemischte Ester mit unterschiedlichen C₁-C₄-Alkylkomponenten,
25 besonders bevorzugt gemischte Methylethylester.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um freie Carboxygruppen oder deren Anhydride.

30 Bevorzugte Polyisobutenderivate sind die oben erwähnten Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydride (PIBSA). Dies sind durch En-Reaktion von hochreaktiven Polyisobutenen mit Maleinsäureanhydrid erhältlich und dienen als Ausgangsverbindungen für weitere Derivate.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform werden für diese Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydride hochreaktive Polyisobutene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 950 bis 1050 eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann auch ein Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10.000 bis 50.000 eingesetzt werden, wie beschrieben in der WO 2017/216022.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die einzusetzenden Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydride (PIBSA) auch mehr als einfach substituierte Produkte auf.

- Das Verhältnis der höher zu den einfach maleinierten Komponenten zueinander kann durch den "Bismaleinierungsgrad" (BMG) angegeben werden. Der BMG ist an sich bekannt (Siehe auch
10 US 5,883,196) und kann nach folgender Formel bestimmt werden:

$$\text{BMG} = 100\% \times [(\text{wt}\text{-}\%(\text{BM PIBSA})/(\text{wt}\text{-}\%(\text{BM PIBSA})+\text{wt}\text{-}\%(\text{PIBSA})))]$$

- wobei wt-(X) für den jeweiligen Gewichtsanteil der Komponente X (X = PIBSA (einfach
15 maleiniertes Polyisobuten) oder BM PIBSA (mehr als einfach maleiniertes Polyisobuten)) im Umsetzungsprodukt von Polyisobuten mit Maleinsäureanhydrid steht.

- Berechnet wird der Bismaleinierungsgrad bevorzugt aus der Verseifungszahl gemäß DIN 53401: 1988-06 der Probe. Dabei muß die Probe gegebenenfalls mit einem geeigneten
20 Lösungsmittel solubilisiert werden, bevorzugt in einem 2:1 Gemisch aus Toluol und Ethanol.

- Dabei ist zu beachten, daß lediglich das Verhältnis der höher maleinierten Komponenten zu den einfach maleinierten Komponenten einbezogen wird, wohingegen im Reaktionsgemisch befindliches unumgesetztes Polyisobuten, beispielsweise solches, das keine reaktiven
25 Doppelbindungen enthält, nicht in die Bestimmung des Bismaleinierungsgrades eingeht. Mithin kann das Reaktionsgemisch auch noch unumgesetztes Polyisobuten enthalten, was meist dem Anteil im eingesetzten Polyisobuten entspricht, der keine reaktiven Doppelbindungen enthält, wohingegen der reaktive Doppelbindungen enthaltende Anteil im Polyisobuten bevorzugt vollständig oder nahezu vollständig abreagiert.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die PIBSA einen Bismaleinierungsgrad von mindestens 1%, bevorzugt mindestens 2%, besonders bevorzugt mindestens 3%, ganz besonders bevorzugt mindestens 4%, insbesondere mindestens 5% und speziell mindestens 6% auf.

35

Mit weiterem Vorteil können solche Umsetzungsprodukte von Polyisobuten mit einem Bismaleinierungsgrad von mindestens 7%, bevorzugt mindestens 8%, besonders bevorzugt

mindestens 9%, ganz besonders bevorzugt mindestens 10%, insbesondere mindestens 11% und speziell mindestens 12% eingesetzt werden.

- Der Bismaleinierungsgrad kann bis zu 40% betragen, bevorzugt bis zu 35%, besonders
5 bevorzugt bis zu 30%, insbesondere bis zu 25% und speziell bis zu 20%. Bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, besonders einem hohen Überschuß an Maleinsäureanhydrid, kann der Bismaleinierungsgrad bis auf bis zu 50% und sogar bis zu 60% gesteigert werden.

- Die besten Ergebnisse werden erzielt bei einem Bismaleinierungsgrad von 10 bis 40%,
10 bevorzugt 12 bis 35% und besonders bevorzugt 15 bis 30%.

Aus diesen Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydriden (PIBSA) können durch Hydrolyse der Anhydridgruppen die freien Säuren hergestellt werden.

- 15 Für eine Hydrolyse wird bezogen auf die enthaltenen Anhydridfunktionalitäten die Menge Wasser hinzugegeben, die dem gewünschten Hydrolysegrad entspricht und das PIBSA in Gegenwart des zugegebenen Wassers erwärmt. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 20 bis 150°C ausreichend, bevorzugt 60 bis 100°C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden, um das Entweichen von Wasser zu verhindern.
20 Unter diesen Reaktionsbedingungen werden in der Regel selektiv die Anhydridfunktionalitäten im Reaktionsprodukt umgesetzt, wohingegen etwaige im Reaktionsprodukt enthaltene Carbonsäureesterfunktionalitäten nicht oder zumindest nur untergeordnet reagieren.

- Diese Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Carboxygruppe (-COOH) und deren
25 Derivate, bevorzugt solche mit Anhydridgruppen als Derivaten und solche mit freien Carboxygruppen, besonders bevorzugt solche mit mindestens zwei freien Carboxygruppen, werden erfindungsgemäß in den Kautschuken als Dispergiermittel für Ruß und/oder Metalloxide, bevorzugt für Ruß und/oder Zinkoxid eingesetzt.

- 30 In einer weiteren Ausführungsform werden sie erfindungsgemäß als Aktivatoren für das Vulkanisieren in Kautschuken verwendet.

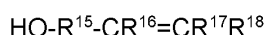
- In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden sie zur Kompatibilisierung und/oder als Dispergiermittel für Silikate in Kautschuken eingesetzt.

35

In diesen Verwendungen sind solche Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Carboxygruppe (-COOH) und deren Derivate, besonders bevorzugt, die einen

Bismaleinierungsgrad von mindestens 5% bis 40%, bevorzugt mindestens 7% bis 35% und besonders bevorzugt von mindestens 10 bis 30% aufweisen. Es wird vermutet, daß dies auf die erhöhte Funktionalität dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform ist es möglich, solche Polyisobutenderivate, die Carboxygruppen in Form mindestens einer Anhydridgruppe enthalten, mit einem ein- oder mehrfach, bevorzugt einfach ungesättigten Alkohol der Formel



10

umzusetzen,

worin

- 15 R¹⁵ ein zweibindiger Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist und ganz besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,6-Hexylen, insbesondere Methylen ist, und R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl, bevorzugt
- 20 Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert-Butyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl oder n-Butyl.

- Bevorzugte ungesättigte Alkohole sind Allylalkohol, Methallylalkohol, But-2-en-1-ol, But-3-en-1-ol, 3-Methylbut-2-en-1-ol, 3-Methylbut-3-en-1-ol, Geraniol, Farnesol und Linalool, besonders
- 25 Allylalkohol.

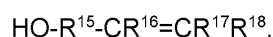
- Üblicherweise reagiert pro Anhydridgruppe lediglich eine Carboxygruppe mit der alkoholischen Hydroxygruppe, die andere verbleibt als freie Carboxygruppe.

30

Dementsprechend können solche Produkte, die einen Bismaleinierungsgrad aufweisen auch mehrere Doppelbindungen tragen.

- Diese Umsetzungsprodukte, die mindestens eine Doppelbindung enthalten, können mit Vorteil
- 35 in Kautschuken eingesetzt werden, da die Doppelbindungen ebenfalls bei der Vulkanisierung als Reaktant reagieren und sie somit im Kautschuk chemisch gebunden sind.

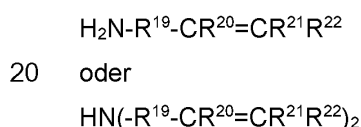
Dies betrifft sowohl Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Carboxygruppe (-COOH) und deren Derivate, da die Reaktionsprodukte der En-Reaktion noch eine Doppelbindung enthalten, als auch die oben beschriebenen Umsetzungsprodukte von Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Anhydridgruppe enthalten, mit einem ein- oder mehrfach, bevorzugt
 5 einfach ungesättigten Alkohol der Formel



Die auf diese Weise in den Kautschuk eingebrachten Polyisobutenketten wirken in der
 10 Kautschukmischung als Plastifizierer (Tackifier).

In analoger Weise können Polyisobutenderivate, die Carboxygruppen in Form mindestens einer Anhydridgruppe enthalten, anstelle mit einem ungesättigten Alkohol auch mit einem ein- oder mehrfach, bevorzugt einfach ungesättigten Amin umgesetzt werden. Dabei kann es sich um
 15 primäre oder sekundäre Amine handeln.

Bevorzugte einfach ungesättigte Amine weisen die Formel



auf,

25 worin

R^{19} ein zweibindiger Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist und ganz besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,6-Hexylen, insbesondere Methylen ist, und
 30 R^{20} , R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert-Butyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl oder n-Butyl
 35 bedeuten.

Bevorzugte ungesättigte Amine sind Allylamin, Methallylamin und Diallylamin.

Üblicherweise reagiert pro Anhydridgruppe lediglich eine Carboxygruppe mit der Aminogruppe, die andere verbleibt als freie Carboxygruppe.

5 Dementsprechend können solche Produkte, die einen Bismaleinierungsgrad aufweisen auch mehrere Doppelbindungen tragen.

10 Diese Umsetzungsprodukte, die mindestens eine Doppelbindung enthalten, können mit Vorteil in Kautschuken eingesetzt werden, da die Doppelbindungen ebenfalls bei der Vulkanisierung als Reaktant reagieren und sie somit im Kautschuk chemisch gebunden sind.

15 Dies betrifft sowohl Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Carboxygruppe (-COOH) und deren Derivate, da die Reaktionsprodukte der En-Reaktion noch eine Doppelbindung enthalten, als auch die oben beschriebenen Umsetzungsprodukte von Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Anhydridgruppe enthalten, mit einem ein- oder mehrfach, bevorzugt einfach ungesättigten Amin.

Die auf diese Weise in den Kautschuk eingebrachten Polyisobutenketten wirken in der Kautschukmischung als Plastifizierer (Tackifier).

20 Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Sulfid- bzw. Mercaptogruppe (-S_x-R¹⁰), mit x = 1 bis 4

Hierin bedeutet R¹⁰ Wasserstoff, C₆- bis C₁₂-Aryl oder einen aliphatischen Rest mit einem Molekulargewicht von 15 bis 50000, bevorzugt Wasserstoff oder einen C₁- bis C₁₀₀-Alkylrest.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform ist R¹⁰ Wasserstoff.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R¹⁰ Phenyl.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R¹⁰ eine weitere Polyisobutenkette mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 500 bis 50000, bevorzugt 550 bis 40000, besonders bevorzugt 650 bis 30000, ganz besonders bevorzugt 750 bis 20000 und insbesondere 900 bis 15000.

35 Bei der Umsetzung von hochreaktivem Polyisobuten mit elementarem Schwefel sind polyisobutyl-substituierte schwefelhaltige Fünfring-Heterocyclen erhältlich, wie sie beispielsweise beschrieben sind in WO 09/010441, siehe dort Herstellungsbeispiel B3. Durch

Hydrolyse dieser schwefelhaltigen Fünfring-Heterocyclen sind die Polyisobutenderivate mit mindestens einer Mercaptogruppe erhältlich.

Bei der Umsetzung von hochreaktivem Polyisobuten mit Thiophenol ist Phenyl-polyisobutylsulfid erhältlich, wie es beispielsweise beschrieben ist in WO 09/010441, siehe dort
5 Herstellungsbeispiel B2.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden diese Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Sulfid- bzw. Mercaptogruppe, zur Kompatibilisierung und/oder als
10 Dispergiermittel für Schwefel in Kautschuken eingesetzt.

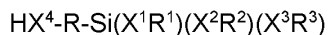
In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wirken sie selber durch die eingebrachte Schelfefunktionalität als Vulkanisierungsmittel in Kautschuken.

15 Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Silicium enthaltende funktionelle Gruppe (-Si(X¹R¹)(X²R²)(X³R³))

Hierin bedeuten

X¹, X² und X³ jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder eine Einfachbindung,
20 bevorzugt ein Sauerstoffatom und
R¹, R² und R³ jeweils unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder Phenyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl und ganz besonders bevorzugt Ethyl.

25 Derartige Polyisobutenderivate sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydriden (PIBSA), wie oben beschrieben, mit einer Verbindung der Formel



30

worin

X⁴ ein Sauerstoffatom oder bevorzugt eine Gruppe -NH- und
R einen 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisenden organischen Rest, bevorzugt
35 Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen, bevorzugt Methylen, 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen, besonders bevorzugt Methylen oder 1,3-Propylen und ganz besonders bevorzugt

1,3-Propylen
bedeuten.

Beispiele für derartige Verbindungen sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, (3-Aminopropyl)methyldiethoxysilan, 3-Aminopropyltripropoxysilan und (3-Aminopropyl)methyldimethoxysilan.

In der Regel bilden sich bei der Öffnung der Anhydridfunktionalitäten der Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydride (PIBSA) zunächst die jeweiligen Amide oder bei höherer Reaktionstemperatur erfolgt der Ringschluß zu den jeweiligen Imiden.

Die Wirkung dieser Polyisobutenderivate mit mindestens einer Silizium enthaltenden funktionellen Gruppe beruht darauf, daß die funktionelle Gruppe $-\text{Si}(\text{X}^1\text{R}^1)(\text{X}^2\text{R}^2)(\text{X}^3\text{R}^3)$ mit freien Hydroxygruppen auf der Oberfläche von Silikaten reagiert, wobei vermutlich Siloxangruppen $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ausgebildet werden, über die die Polyisobutenkette mit dem Silikatpartikel verbunden ist. Dadurch ist eine verbesserte Kompatibilität mit Kautschuken möglich, so daß derartig modifizierte Silikatpartikel besser in Kautschuke einarbeitbar und kompatibel sind.

Demzufolge stellt es eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, diese Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Silicium enthaltende funktionelle Gruppe, zur Kompatibilisierung und/oder als Dispergiermittel für Silikate in Kautschuken eingesetzt.

Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Aminogruppe $(-\text{NR}^4\text{R}^5)$

Hierin bedeuten R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl oder können gemeinsam mit dem zentralen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Ring ausbilden, der optional ein weiteres Heteroatom enthalten kann.

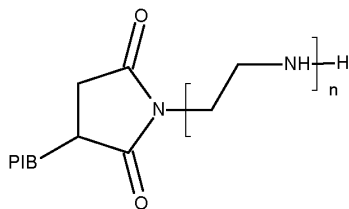
Bevorzugt sind R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl oder gemeinsam zusammen 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen oder 3-Oxa-1,5-Pentylen, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um sogenannte Polyisobutenamine (PIBA), welche aus dem hochreaktivem Polyisobuten durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie

Dimethyl-aminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, wie es insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt ist. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung dabei mit Ammoniak.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um freie Amino- und Imidogruppen enthaltende Verbindungen, wie vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Alkyl- oder Alkenyl-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid mit aliphatischen Polyaminen (Polyalkylenimine) wie insbesondere Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Hexaethylenheptamin, welche eine
- 10 Imidstruktur aufweisen.

Derartige Polyisobutenylsuccinimide weisen die Formel



- 15 auf, worin

- PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550 bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol, und
- 20 n für eine positive ganze Zahl von beispielsweise 1 bis 6, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5 und ganz besonders bevorzugt 3 oder 4 steht.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können zunächst aus Polyisobuten und
- 25 Maleinsäureanhydrid sowie optional weiteren α -Olefinen Copolymere hergestellt werden. Die Anhydridgruppen dieser Copolymere können anschließend umgesetzt werden mit Polyalkylenimininen, wie oben beschrieben, oder mit einem Diamin, das eine primäre Aminogruppe und eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe trägt.

- 30 Beispiele dafür sind N-Cyclohexylpropylendiamin-1,3; N-2-Ethylhexylpropylendiamin-1,3; N-Dodecyl-1,3-Propylendiamin; N-Stearylpropylendiamin-1,3; N-Oleylpropylendiamin-1,3; N-3-Aminopropyltalgfettamin; N-Arachidylpropylendiamin-1,3; N-Behenylpropylendiamin-1,3; N-

- Benzyl-propylendiamin-1,3; N-Phenylpropylendiamin-1,3; 2-Aminoethylstearylamin; 2-Aminoethylbehenylamin; 2-Aminoethyloleylamin; 2-Aminoethyltalgfettamin; N-Stearylbishexamethylendiamin-1,6; N-Stearyldipropylentriamin; N-Dodecyldipropylentriamin; N,N-Dimethylaminopropylamin-1,3; N,N-Ditridecylpropylendiamin-1,3; N,N-Bis(2-Ethylhexyl)-3-Aminopropylamin; Bis-aminopropyltalgfettamin; Bis-aminopropyllaurylamin, 1-(2-Aminopropyl)-stearylamin; 1-(2-Aminopropyl)-piperazin; N-2-Aminoethyl-piperidin; N-3-Aminopropylimidazol.

- Bevorzugt ist N,N-Dimethylaminopropylamin-1,3.

- Die Amine können auch weitere funktionelle Gruppen tragen, beispielsweise Hydroxy-, Carboxyl-, Thio- oder Mercaptogruppen. Beispiele dafür sind Aminosäuren, beispielsweise die natürlichen Aminosäuren, besonders Glycin, Cystein und Methionin.

- In der Regel bilden sich bei der Öffnung der Anhydridfunktionalitäten zunächst die jeweiligen Amide oder bei höherer Reaktionstemperatur erfolgt der Ringschluß zu den jeweiligen Imiden.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Polyisobutenderivaten, enthaltend mindestens eine Aminogruppe um Mannich Produkte:

- Typische Mannich Produkte sind beschrieben in US 8449630 B2, bevorzugt sind dort die Mannich Produkte gemäß Formel I der US 8449630 B2, was durch Bezugnahme Gegenstand der vorliegenden Offenbarung sei.

- In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mannich Produkte erhältlich wie beschrieben in US 8449630 B2, Spalte 7, Zeile 35 bis Spalte 9, Zeile 52.

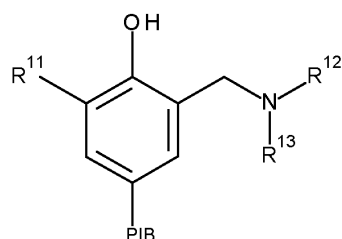
- Bevorzugt sind die Mannich Produkte erhältlich durch Reaktion von
- mindestens einem hydrocarby-substituierten Phenol, bevorzugt einem Phenol der Formel V der US 8449630 B2, besonders bevorzugt eines para hydrocarbyl-substituierten Phenols oder eines para hydrocarbyl-substituierten ortho-Kresols, mit
 - mindestens einem Aldehyd, bevorzugt Acetaldehyd oder Formaldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd und
 - mindestens einem Amin gemäß Variante 2 der US 8449630 B2, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamine, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Nonadecylamin, Eicosylamin, Cyclooctylamin, Cyclodecylamin, di-n-Butylamin,

- Diisobutylamin, di-tert-Butylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Di(2-ethylhexylamin), Dinonylamin, Didecylamin, N-Methylcyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Triethylenetetramin, Tetraethylenepentamin, Pentaethylenehexamin, Dipropylenetriamin, Tripropylenetetramin, Tetrapropylenepentamin, Dibutylenetriamin,
- 5 Tributylenetetramin, Tetrabutylene-pentamin, N, N-Dipropylmethylenediamin, N, N-Dipropylethylene-1, 2-diamin, N, N-Dimethylpropylen- 1, 3-diamin, N, N-Diethylpropylen- 1, 3-diamin, N, N-Dipropylpropylene-1, 3-diamin, N, N-Diethylbutylen-1, 4-diamin, N, N-Dipropylbutylen-1, 4-diamin, N, N-Dimethylpentylen-1, 3-diamin, N, N-Diethylpentylen- 1, 5-diamin, N, N-Dipropylpentylen-1, 5-diamin, N, N-Dimethylhexylen-1, 6-diamin, N, N-
- 10 Diethylhexylen- 1, 6-diamin, N, N-Dipropylhexylen-1, 6-diamin, bis [2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]amin, bis [2-(N,N-Dipropylamino)ethyl]amin, bis[3-(N, N-Dimethylamino)propyl]amin, bis[3-(N, N-Diethylamino)-propyl]amin, bis [3-(N,N-Dipropylamino)propyl] amin, bis[4-(N, N-Dimethylamino) butyl]amin, bis[4-(N, N-Diethylamino) butyl]amin, bis[4-(N, N-Dipropylamino)butyl]amin, bis[5-(N, N-Dimethylamino)-penty] amin, bis[5-(N, N-
- 15 Diethylamino)penty]amin, bis[5-(N, N-Dipropylamino)penty]amin, bis[6-(N, N-Dimethylamino)-hexyl]amin, bis [6-(N,N-Diethylamino)hexyl] amin, bis[6-(N, N-Dipropylamino) hexyl]amin, tris[2-(N, N-Dimethylamino) ethyl]amin, tris[2-(N, N-Dipropylamino)ethyl]amin, tris[3-(N, N-Dimethylamino)propyl] amin, tris [3-(N,N-Diethylamino)propyl]amin, tris[3-(N, N-Dipropylamino)propyl]amin, tris[4-(N, N-Dimethylamino)butyl]amin, tris[4-(N,N-Diethylamino)-
- 20 butyl] amin, tris[4-(N, N-Dipropylamino)butyl]amin, tris[5-(N, N-Dimethylamino)penty]amin, tris[5-(N, N-Diethylamino)penty]amin, tris[5-(N,N-Dipropylamino)penty]amin, tris[6-(N, N-Dimethylamino)hexyl]amin, tris[6-(N, N-Diethylamino)-hexyl]amin und tris[6-(N, N-Dipropylamino)hexyl]amin,
- besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimethylamin, Diethylamin,
- 25 di-n-Butylamin, Diethylenetriamin, Triethylenetetramin, Tetraethylenepentamin, Pentaethylenehexamin, N, N-Dimethylpropylen- 1, 3-diamin und N, N-Diethylpropylen- 1, 3-diamin.

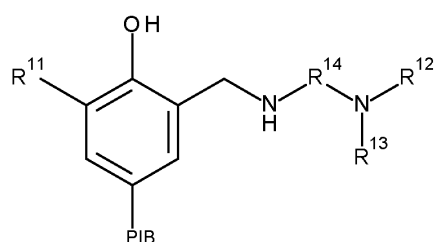
- Bei dem Hydrocarbylrest handelt es sich um eine Polyisobutenkette, wobei es sich bei dem
- 30 Polyisobuten, das der Kette zugrundeliegt um iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltende Homo- und Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 500 bis 50000, bevorzugt 550 bis 40000, besonders bevorzugt 650 bis 30000, ganz besonders bevorzugt 750 bis 20000 und insbesondere 900 bis 15000 handelt. Insbesondere handelt es sich dabei um ein hochreaktives Polyisobuten.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform erfüllt das Mannich Produkt die Formel



oder die Formel



5

worin

PIB für eine C₈-C₃₅₀₀-Polyisobutyl oder C₈-C₃₅₀₀-Polyisobutenylgruppe,

R¹¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert-Butyl, But-2-yl, oder Amyl, bevorzugt

10 Wasserstoff oder Methyl und besonders bevorzugt Methyl,

R¹² und R¹³ unabhängig voneinander C₁- bis C₆-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder n-Butyl bedeuten, oder R¹² und R¹³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, bevorzugt einen Pyrrolidin, Piperidin oder Morpholin

15 Ring, und

R¹⁴ ein zweibindiger Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4

Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist und ganz besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,6-Hexylen und insbesondere 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen ist.

20

In einer weiteren besonderen Ausführungsform kann der Rest R¹¹ auch einen Rest -CH₂-NR¹²R¹³ oder einen Rest -CH₂-NH-R¹⁴-NR¹²R¹³ bedeuten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann auch ein Polyisobutenyl-substituiertes

25 Phenol der obigen Formel

PIB-Ph-OH

umgesetzt werden mit Formaldehyd, mindestens einem primären Amin und mindestens einem ortho- und optional zusätzlich para-substituierten Phenol, wie beschrieben in WO 2005/073152.

5

Das primäre Amin ist dabei bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Anilin und Benzylamin.

- 10 In dem ortho- und optional zusätzlich para-substituierte Phenol sind der ortho-Substituent ein C₁- bis C₂₀-Alkylrest, bevorzugt ein C₁- bis C₅-Alkylrest, besonders bevorzugt ein C₁- bis C₄-Alkylrest, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, iso-Butyl und tert-Butyl, insbesondere Methyl oder tert-Butyl, und
- 15 der para-Substituent Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, Hydroxy oder ein Rest PIB, wie oben definiert, bevorzugt Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, iso-Butyl oder tert-Butyl und insbesondere Wasserstoff.
- 20 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem ortho- und optional zusätzlich para-substituierte Phenol um o-Kresol, 2-Ethylphenol, 2-(n-Propyl)phenol, 2-(n-Butyl)phenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Dimethylphenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Diethylphenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Di(n-propyl)phenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Di(n-Butyl)phenol, 2-Isopropylphenol, 2-(tert.-Butyl)phenol, 2,6-Diisopropylphenol und 2,6-Di(tert.-Butyl)phenol.

25

Auf diese Weise können mehrkernige Mannich-Produkte hergestellt, die mehrere phenolische Gruppen tragen.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden diese Mannich-Produkte,
- 30 besonders die mehrkernigen Mannich-Produkte, als Antioxidantien in Kautschuken verwendet.

Diese Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Aminogruppe, werden erfindungsgemäß in den Kautschuken als Dispergiermittel für Ruß und/oder Metalloxide, bevorzugt für Ruß und/oder Zinkoxid eingesetzt.

35

In einer weiteren Ausführungsform werden sie erfindungsgemäß als Aktivatoren für das Vulkanisieren in Kautschuken verwendet.

Polyisobutenderivat, enthaltend mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe ($-N^+R^6R^7R^8$)

Hierin bedeuten

- R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, oder Hydroxy- C_1 - C_4 -Alkyl, wobei
 5 zwei der Reste R^6 , R^7 und R^8 gemeinsam mit dem zentralen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Ring ausbilden, der optional ein weiteres Heteroatom enthalten kann.

Bevorzugte Polyisobutenderivat, enthaltend mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe, sind beschrieben in

10

WO 2006/135881 A1, Seite 5, Zeile 13 bis Seite 12, Zeile 14;

WO 10/132259 A1, Seite 3, Zeile 28 bis Seite 10, Zeile 25;

WO 2008/060888 A2, Seite 6, Zeile 15 bis Seite 14, Zeile 29;

WO 2011/095819 A1, Seite 4, Zeile 5 bis Seite 9, Zeile 29;

- 15 GB 2496514 A, Absatz [00012] bis Absatz [00041];

WO 2013/117616 A1, Seite 3, Zeile 34 bis Seite 11, Zeile 2;

WO 14/202425 A2, Seite 3, Zeile 14 bis Seite 5, Zeile 9;

WO 14/195464 A1, Seite 15, Zeile 31 bis Seite 45, Zeile 26 und Seite 75, Zeilen 1 bis 4;

WO 15/040147 A1, Seite 4, Zeile 34 bis Seite 5, Zeile 18 und Seite 19, Zeile 11 bis Seite 50,

- 20 Zeile 10;

WO 14/064151 A1, Seite 5, Zeile 14 bis Seite 6, Zeile 17 und Seite 16, Zeile 10 bis Seite 18, Zeile 12;

WO 2013/064689 A1, Seite 18, Zeile 16 bis Seite 29, Zeile 8; und

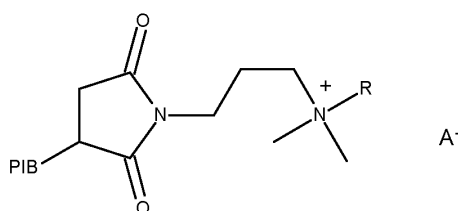
WO 2013/087701 A1, Seite 13, Zeile 25 bis Seite 19, Zeile 30,

- 25 WO 13/000997 A1, Seite 17, Zeile 4 bis Seite 25, Zeile 3,

WO 12/004300, Seite 5, Zeilen 20 bis 30, Seite 8, Zeile 1 bis Seite 10, Zeile 10, und Seite 19, Zeile 29 bis Seite 28, Zeile 3,

die jeweils durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung seien.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform folgt das Polyisobutenderivate der Formel



worin

PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem M_n von 550 bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500

5 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol,

R für einen C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - bis C_4 -alkyl, bevorzugt Methyl oder 2-

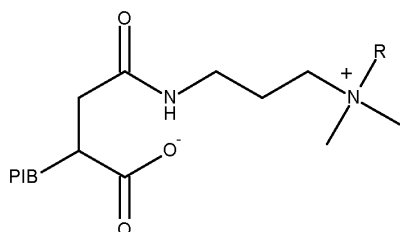
Hydroxypropyl, und

A^- für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R^9COO^- oder ein Carbonat R^9O-COO^- stehen, bevorzugt Acetat, Salicylate oder Methyloxalat.

10

R^9 steht darin für ein C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - bis C_4 -alkyl, bevorzugt Methyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform folgt das Polyisobutenderivat der Formel



15

worin

PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem M_n von 550 bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500

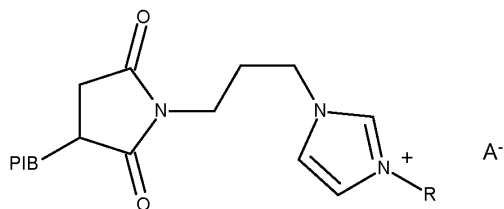
20 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol und

R für einen C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - bis C_4 -alkyl, bevorzugt Methyl oder 2-

Hydroxypropyl,

stehen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform folgt das Polyisobutenderivat der Formel



worin

PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem M_n von 550 bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol,

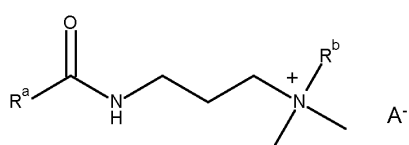
R für einen C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - bis C_4 -alkyl, bevorzugt Methyl oder 2-

5 Hydroxypropyl, und

A^- für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R^9COO^- oder ein Carbonat R^9O-COO^- stehen, bevorzugt Acetat, Salicylate oder Methyloxalat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform folgt das Polyisobutenderivat der Formel

10



worin

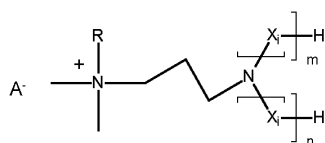
15 R^a für ein C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_9 - bis C_{17} -Alkyl, besonders bevorzugt für Undecyl, Tridecyl, Pentadecyl oder Heptadecyl,

R^b für Hydroxy- C_1 - bis C_4 -alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl, und

A^- für ein Anion stehen, bevorzugt Carboxylat R^9COO^- , wie oben definiert, besonders bevorzugt ist R^9COO^- ein Carboxylat einer Fettsäure, ganz besonders bevorzugt ist A^- Acetat, 2-

20 Ethylhexanoat, Oleate oder Polyisobutenyl succinat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform folgt das Polyisobutenderivat der Formel



25

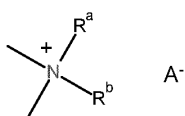
worin

X_i für $i = 1$ bis n und 1 bis m unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-$,
 30 $-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$

- O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O- und -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-,
 besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-
 CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O- und -CH(C₂H₅)-CH₂-O-, ganz
 besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -
 5 CH(C₂H₅)-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und insbesondere ausgewählt aus
 der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O- and -CH(CH₃)-CH₂-O-,

- m und n sind unabhängig voneinander positive ganze Zahlen, mit der Maßgabe, daß die
 Summe (m + n) von 2 bis 50, bevorzugt von 5 bis 40, besonders bevorzugt von 10 bis 30, und
 10 ganz besonders bevorzugt von 15 bis 25 ist, und

- R für ein C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, und
 A⁻ für ein Anion, bevorzugt ein Carboxylat R⁹COO⁻ oder ein Carbonat R⁹O-COO⁻ wie oben
 definiert, besonders bevorzugt Salicylat oder Methyloxalat.
 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform folgt das Polyisobutenderivat der Formel



- 20 worin

- R^a und R^b unabhängig voneinander für C₁-C₂₀-Alkyl oder Hydroxy-C₁- bis C₄-Alkyl stehen,
 bevorzugt steht R^a für C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt Ethyl, n-Butyl, n-Octyl, n-Dodecyl, Tetradecyl
 oder Hexadecyl, und R^b steht für Hydroxy-C₁- bis C₄-alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl,
 25 A⁻ steht für ein Anion, bevorzugt Carboxylate R⁹COO⁻ oder ein Carbonat R⁹O-COO⁻ wie oben
 definiert, besonders bevorzugt C₁₂-C₁₀₀-Alkyl- und -alkenylbernsteinsäuren, insbesondere
 Dodecenylbernsteinsäure, Hexadecenyl bernsteinsäure, Eicosenyl bernsteinsäure, und
 Polyisobutenylbernsteinsäure.
 30 Diese Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe, werden
 erfindungsgemäß in den Kautschuken als Dispergiermittel für Ruß und/oder Metalloxide,
 bevorzugt für Ruß und/oder Zinkoxid eingesetzt.

- In einer weiteren Ausführungsform werden sie erfindungsgemäß als Aktivatoren für das
 35 Vulkanisieren in Kautschuken verwendet.

Patentansprüche

1. Verwendung von Polyisobutenderivaten, enthaltend
 - mindestens eine von Polyisobuten abgeleitete Kette sowie
 - 5 - mindestens ein Strukturelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - Hydroxygruppen (-OH),
 - Carboxygruppen (-COOH) und deren Derivate,
 - Sulfid- bzw. Mercaptogruppen ($-S_x-R^{10}$), mit $x = 1$ bis 4,
 - Silicium enthaltenden funktionellen Gruppen ($-Si(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3)$),
 - 10 -- Aminogruppen ($-NR^4R^5$) und
 - quartären Ammoniumgruppen ($-N^+R^6R^7R^8$)als Additiv in Synthesekautschuken.
- 15 2. Verwendung gemäß Anspruch 1 zur Verbesserung der Dispergierbarkeit von Ruß in einem Synthesekautschuk.
3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Verbesserung der Dispergierbarkeit von Zinkoxid (ZnO) in einem Synthesekautschuk.
- 20 4. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Verbesserung der Dispergierbarkeit von Silikaten in einem Synthesekautschuk.
5. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Verbesserung der Kompatibilität in einem Synthesekautschuk.
- 25 6. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Verbesserung der Kompatibilität von Zinkoxid (ZnO) in einem Synthesekautschuk.
7. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Verbesserung der Kompatibilität von Silikaten in einem Synthesekautschuk.
- 30 8. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) enthalten,
 - 35 als Antioxidans in Kautschuken verwendet wird.

9. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) enthalten,
 - Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Aminogruppe,
 - Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe,
- als Aktivatoren für das Vulkanisieren in Kautschuken verwendet wird.
10. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Carboxygruppe (-COOH) und deren Derivate,
 - Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Aminogruppe,
 - Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe,
- als Dispergiermittel für Ruß und/oder Metalloxide, bevorzugt für Ruß und/oder Zinkoxid in Kautschuken verwendet wird.
11. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Carboxygruppe (-COOH) und deren Derivate,
 - Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Silicium enthaltende funktionelle Gruppe,
- zur Kompatibilisierung und/oder als Dispergiermittel für Silikate in Kautschuken verwendet wird.
12. Verwendung gemäß Anspruch 1 von Reaktionsprodukten der Polymerisation von Acetylen mit p-Alkylphenolen, die als p-Alkylphenol zumindest teilweise mindestens ein Polyisobutenderivat, das mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) enthält, in eingebauter Form enthält, als Plastifizierer in den Kautschuken.
13. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- Polyisobutenderivate, enthaltend mindestens eine Sulfid- bzw. Mercaptogruppe,
- zur Kompatibilisierung und/oder als Dispergiermittel für Schwefel in Kautschuken verwendet wird.

14. Verwendung gemäß Anspruch 1 von Polyisobutenderivaten, enthaltend mindestens eine Sulfid- bzw. Mercaptogruppe, als Vulkanisierungsmittel in den Kautschuken.
15. Verwendung gemäß Anspruch 1 von Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Doppelbindung enthalten als Reaktant im Gemisch mit Kautschuken in der Vulkanisierung, bevorzugt von Umsetzungsprodukten von Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Anhydridgruppe enthalten, mit einem ein- oder mehrfach, bevorzugt einfach ungesättigten Alkohol der Formel
- 10 $\text{HO-R}^{15}\text{-CR}^{16}\text{=CR}^{17}\text{R}^{18}$,
- worin
- R^{15} ein zweibindiger Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist und ganz
- 15 besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,6-Hexylen, insbesondere Methylen ist, und
- R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl,
- 20 n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert-Butyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl oder n-Butyl.
16. Verwendung gemäß Anspruch 1 von Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Doppelbindung enthalten als Reaktant im Gemisch mit Kautschuken in der Vulkanisierung, bevorzugt von Umsetzungsprodukten von Polyisobutenderivaten, die mindestens eine Anhydridgruppe enthalten, mit einem ein- oder mehrfach, bevorzugt einfach ungesättigten Amin der Formel
- 25 $\text{H}_2\text{N-R}^{19}\text{-CR}^{20}\text{=CR}^{21}\text{R}^{22}$
- oder
- 30 $\text{HN}(\text{-R}^{19}\text{-CR}^{20}\text{=CR}^{21}\text{R}^{22})_2$,
- worin
- 35 R^{19} ein zweibindiger Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist und ganz besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylen, 1,2-

- Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,6-Hexylen, insbesondere Methylen ist, und
R²⁰, R²¹ und R²² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert-Butyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, Ethyl oder n-Butyl bedeuten.
- 5
17. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Synthesekautschuk um einen Isobuten-Isopren-Kautschuk handelt.
- 10
18. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Synthesekautschuk um einen Styrol-Butadien-Kautschuk handelt.
- 15
19. Zusammensetzungen, enthaltend
- mindestens einen Kautschuk, bevorzugt Synthesekautschuk,
 - mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruß, Zinkoxid und Silikaten, sowie
 - mindestens ein Polyisobutenderivat, enthaltend
 - 20 - mindestens eine von Polyisobuten abgeleitete Kette sowie
 - mindestens ein Strukturelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - Hydroxygruppen (-OH),
 - Carboxygruppen (-COOH) und deren Derivate,
 - Sulfid- bzw. Mercaptogruppen (-S_x-R¹⁰), mit x = 1 bis 4,
 - 25 -- Silicium enthaltenden funktionellen Gruppen (-Si(X¹R¹)(X²R²)(X³R³)),
 - Aminogruppen (-NR⁴R⁵) und
 - quartären Ammoniumgruppen (-N⁺R⁶R⁷R⁸).