

Hoch Mooney NdBR mit Mooneysprung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur sprungartigen Erhöhung der Mooney-Viskosität bei der Herstellung von hochmolekularem Polybutadien mit einem hohen Anteil an cis-1,4-Einheiten von > 95 Gew.-% und einem geringen Anteil an 1,2-Vinyl-Gehalt von < 1 Gew.-%.

5 Polybutadiene werden als wichtige Bestandteile von Kautschukmischungen in der Reifenindustrie eingesetzt, wobei eine Verbesserung der Endeigenschaften, wie etwa eine Reduktion des Rollwiderstandes und des Abriebes gewünscht wird. Ein weiteres Anwendungsfeld sind Golfballkerne oder Schuhsohlen, wobei hier eine hohe Rückprallelastizität im Vordergrund steht.

10 Polybutadiene mit einem hohen Anteil an cis-1,4-Einheiten werden seit längerer Zeit in großem technischen Maßstab produziert und für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiwaren sowie zur Schlagzähmodifizierung von Polystyrol eingesetzt.

Zur Erzielung hoher Anteile an cis-1,4-Einheiten werden derzeit fast ausschließlich Katalysatoren auf Basis von Verbindungen der Seltenen Erden eingesetzt, wie beispielsweise in EP-A 1 0 011 184 und EP-B-A1 0 007 027 beschrieben.

15 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass speziell Neodym-katalysierte Polybutadiene in der Gruppe der hoch-cis-Polybutadiene besonders vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich Rollwiderstand, Abrieb und Rückprallelastizität aufweisen. Bei der Herstellung von Polybutadienen spielen die eingesetzten Katalysatorsysteme eine wichtige Rolle.

20 Der technisch eingesetzte Neodymkatalysator beispielsweise ist ein Ziegler/Natta-System, das aus mehreren Katalysatorkomponenten gebildet wird. Bei der Katalysatorbildung werden meist unterschiedliche Katalysatorzentren gebildet, die sich im Polymer anhand einer mindestens bimodalen Molmassenverteilung erkennen lassen. Im Ziegler/Natta-Katalysatorsystem werden die bekannten 3 Katalysatorkomponenten, meist bestehend aus einer Neodymquelle, einer Chloridquelle und einer Aluminiumorganischen Verbindung in verschiedenster Art und Weise
25 unter bestimmten Temperaturbedingungen vermischt, wobei das Katalysatorsystem mit oder ohne Alterung für die Polymerisation vorbereitet wird.

Aus dem Stand der Technik sind mehrere Herstellungsverfahren für Ziegler/Natta-Katalysatorsysteme bekannt, welche zur Herstellung von Polybutadienen eingesetzt werden.

30 Aus dem Stand der Technik ist ebenfalls die EP 0 127 236 bekannt, in der der Katalysator durch die Vermischung von Neodymoxiden, Neodymalkoholaten und Carboxylaten mit einem Organometallhalogeniden sowie einer organischen Verbindung bei einer Temperatur von 20°C bis 25°C hergestellt wird. Es ist auch möglich, die Vermischung dieser 4 Komponenten bei 50°C bis

80°C durchzuführen. Bei dieser Variante wird die Mischung auf 20 bis 25°C abgekühlt, sodann wird DIBAH zugefügt. Eine Alterung wird nicht erwähnt.

Aus EP 1 176 157 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polybutadienen mit verringertem Verhältnis Lösungsviskosität /Mooney-Viskosität bekannt, in dem die Katalysatorenherstellung mit Präformierung durchgeführt wird. Dabei wird zunächst das Neodymversat mit DIBAH und Isopren bei 50°C vermischt, anschließend wird diese Mischung auf 5°C abgekühlt, danach wird Ethylaluminiumsesquichlorid (EASC) zugegeben. Die Alterung kann mehrere Minuten bis mehrere Tage dauern bei einer Temperatur zwischen 10°C und -80°C. Während der Polymerisation werden Comonomeren, wie beispielsweise ein Bisdien, hinzugefügt, um den Verzweigungsgrad des Polymers zu erhöhen und somit auch das sehr enge Verhältnis Lösungsviskosität / Mooney-Viskosität zu erhalten. Das dabei erhaltene verzweigte Polymer hat pro Molekül durch die Kopplung über das Bisdien mindestens 4 freie Kettenenden, während lineare Moleküle nur 2 Kettenenden besitzen.

Die Anzahl der Kettenenden im Polymer ist für die Energiedissipation verantwortlich. Je höher die Anzahl an freien Kettenenden, desto höher ist die Energiedissipation durch das Polymer. Je geringer jedoch die Energiedissipation des Polymers ist, desto geringer ist beispielsweise der Rollwiderstand und desto besser ist die Rückprallelastizität des Polymers. Dementsprechend sind die Endeeigenschaften eines linearen Polymers mit nur 2 Kettenenden pro Molekül immer besser als die eines verzweigten Polymers bei gleicher Molmasse.

Es ist bekannt, dass kommerziell hergestellte Polymere eine statistische Molmassenverteilung besitzen, wobei die Breite der Molmassenverteilung durch die Katalysatorherstellung beeinflusst wird.

Die Bezeichnung "sprungartige Erhöhung der Mooney-Viskosität" und ihre Abwandlungen, wie etwa „Mooney-Sprung“ oder „Mooney-Jump“, beziehen sich auf Techniken, nach denen die Mooney-Viskosität der Polymere bedeutend erhöht wird.

Das Molekulargewicht von elastomeren ungesättigten Dienpolymeren anzuheben, ist aus verschiedenen Gründen wichtig. Dies gestattet zunächst die Erzeugung von niedermolekularen Basispolymeren, was den großen Vorteil hat, bei den üblicherweise angewandten Lösungspolymerisationstechniken niedrigere Viskositäten im "cement" (Lösung des Polymeren in dem organischen Lösungsmittelmedium, das bei der Polymerisation verwendet wird) zu bringen und einen Betrieb mit höheren Feststoffgehalten im "cement" erlaubt, da ein besserer Wärmetransport erreicht wird. Auch kann der Coldflow derartiger Dienpolymeren vermindert werden, so dass sie stärker mit Öl verstreckt werden können.

Aus dem Stand der Technik ist allgemein bekannt, dass die Erzeugung hochmolekulargewichtiger Polymere, insbesondere hochmolekulares Neodym-katalysiertes Polybutadiens, direkt unter Anwendung von Lösungspolymerisationsverfahren aufgrund der hohen Lösungsviskositäten besonders schwierig und unwirtschaftlich ist. Es bestehen Schwierigkeiten beim Rühren. Zudem kommt es zu einer Heterogenität beim Polymerisationssystem und einer drastische Verminderung im Wärmetransport. Die direkte Polymerisation bis zu hohen Molekulargewichten würde daher eine Polymerproduktion bei geringeren Geschwindigkeiten durch Herabsetzung des Feststoffgehalts im Reaktionsraum notwendig machen. Eine solche Verfahrensweise erhöht die Kosten der Polymerherstellung beträchtlich.

Es ist zwar bekannt, dass durch Präformierung von Nd-Katalysatoren die Katalysatorwirkung verändert werden kann. Solche präformierte Nd-Katalysatoren liefern Polymerisate mit relativ niedrigem cold-flow, jedoch sinkt durch das Präformieren meist die Katalysatoraktivität, so dass der Verbrauch an Neodym zum Teil beträchtlich ansteigt.

Es ist weiterhin bekannt, dass man Polydiene mit niedrigem cold-flow herstellen kann, wenn man die Dienpolymere nach der Polymerisation mit Dischwefeldichlorid, Schwefeldichlorid, Thionylchlorid, Dischwefeldibromid oder Thionylbromid behandelt (DE-AS 12 60 794). Nachteilig bei dem in der DE-AS 12 60 794 beschriebenen Verfahren zur Herstellung kautschukelastischer Dienpolymere ist jedoch, dass dieses Verfahren für hochmolekulares Neodym-katalysiertes Polybutadien nicht geeignet ist, wenn der Mooney-Sprung um mindestens 50 % höher als die Mooney-Viskosität des Polymers nach der Polymerisation betragen soll. Denn das „Sprung-Polymer“ weist eine Gelbildung auf, was die Reaktorstandzeit aufgrund der Wandablagerung im Reaktor verringert wird. Die Wartung und Reinigung der Reaktoren bedeutet hohe Zeit- und Kostenaufwendung. Weiterhin besteht die Gefahr, dass das Polymer selbst Gelanteile aufweist und somit nicht mehr für Reifenanwendungen eingesetzt werden kann.

Die DE 44 36 059 A1 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur sprungartigen Erhöhung des Molekulargewichts von Nd-katalysierten Dienkautschuken, wobei der Eigengeruch des Polymers durch einen Entspannungsschritt nach der Polymerisation durchgeführt wird, um alle niedrigsiedende Bestandteile des Reaktionsgemisches zu entfernen. Der Mooney-Sprung liegt hier bei ca. 27 % höher als die Mooney-Viskosität des Dienkautschuks nach der Polymerisation.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, ein einfaches, wirksames und wirtschaftliches Verfahren zur sprungartigen Erhöhung der Mooney-Viskosität zur Verfügung zu stellen, wobei die sprungartige Erhöhung der Mooney-Viskosität um mindestens 50% höher ist als die Mooney-Viskosität des Polymers nach der Polymerisation und gleichzeitig keine Gelbildung bzw. keine signifikante Gelbildung aufweist.

Zur Lösung der Aufgabe wird ein Verfahren der eingangs genannten Art vorgeschlagen, bei dem man

- 1) mindestens ein Monomer, ausgewählt aus Butadien oder Isopren, in Gegenwart mindestens eines inerten, organischen Lösungsmittels und in Gegenwart von mindestens einem Katalysator auf Basis von Neodymcarboxylat bei Temperaturen von -20°C bis 150 °C polymerisiert,
- 2) anschließend die Polymerisation durch Zugabe von protischen Verbindungen stoppt und
- 3) danach zum Polymerisat Schwefelchloride zugibt, wobei das Schwefelchlorid vor der Zugabe mit einer Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester behandelt wird.

10 Die Zugabe von Schwefelchloriden zum Polymerisat wird auch als „Modifizierung“ des Polymers verstanden.

Durch die Behandlung der Schwefelchloride vor der Zugabe mit einer Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester konnte überraschend festgestellt werden, dass eine größere "Sprung-Reaktion" bzw. Modifizierung erreicht werden kann, ohne dass dabei eine unerwünschte Gelbildung auftritt.

Es wird angenommen - allerdings ohne sich auf irgendeine Theorie festlegen zu wollen – dass durch die Behandlung mit einer Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester die Löslichkeit des Schwefelchlorids im Polymerisationslösungsmittel, insbesondere Hexan, verbessert und somit eine einheitliche Verteilung des Schwefelchlorids im Polymerisat gewährleistet wird, so dass lokale Vernetzungen vermieden, zumindest reduziert werden kann. Dies bedeutet die Vermeidung bzw. Reduzierung von Gelbildungen. Die Reaktivität des Schwefelchlorids kann somit kontrolliert bzw. gesteuert werden.

Es konnte überraschend festgestellt werden, dass der Gelgehalt des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polybutadiens bevorzugt kleiner als 1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,2 Gew.-% beträgt. Die Methode zur Bestimmung des Gelgehalts ist unten beschrieben.

Zur Klarstellung der Begrifflichkeiten werden verstanden:

Ausgangsmooney-Viskosität: Mooney-Viskosität (ML 1+4 100°C) nach der Polymerisation des Polymers, d. h. nach Schritt 2).

30 Endmooney-Viskosität: Mooney-Viskosität (ML 1+4 100°C) nach der Modifizierung bzw. Mooney-Sprung oder Sprung-Reaktion des Polymers (Sprung-Polymer), d. h. nach Schritt 3).

Sprung-Polymer: Hochmolekulares Polybutadien nach der Modifizierung, nach dem Mooney-Sprung oder nach der Sprung-Reaktion

Bevorzugt werden Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Verbindungen der Seltenen Erdmetalle eingesetzt, wie Cer-, Lanthan-, Praseodym-, Gadolinium- oder Neodymverbindungen, die in Kohlenwasserstoffen löslich sind. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Salze der Seltenen Erdmetalle als Ziegler-Natta-Katalysatoren eingesetzt, wie Neodymcarboxylate, insbesondere Neodymneodecanoat, Neodym octanoat, Neodymnaphthenat, Neodym-2,2-diethylhexanoat oder Neodym-2,2-diethylheptanoat, sowie die entsprechenden Salze des Lanthans oder Praseodyms. Weiterhin umfassen die einsetzbaren Ziegler-Natta-Katalysatoren auch Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenen, wie z.B. beschrieben in EP-A 1025136 und EP-A 1078939.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand folgender Verfahrensschritte durchgeführt:

a) Katalysatorenherstellung mit oder ohne Präformierung unter der Verwendung von Katalysatorsystemen basierend auf Neodym bestehend aus

- Komponente A: einem Alkoholat oder einem Carboxylat von Neodym, vorzugsweise Neodymversat,
- Komponente B: einem Dialkylaluminiumhydrid, vorzugsweise Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH),
- Komponente C: einem Dien, vorzugsweise Butadien oder Isopren und
- Komponente D: wenigstens einer Organometallhalogenide, vorzugsweise Ethylaluminiumsesquichlorid (EASC),

b) Polymerisation der Monomere bei einer Temperatur zwischen -20°C und 150°C,

c) Stoppen der Polymerisation mit protischen Verbindungen und

d) Zugabe von Schwefelchloriden, wobei die Schwefelchloriden vor der Zugabe mit einer Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester behandelt werden/wird.

Als Diene können Butadien, Isopren, Pentadien und 2,3-Dimethylbutadien eingesetzt werden, insbesondere Butadien und Isopren. Die genannten Diene können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden, dass entweder Homopolymerisate oder Copolymerisate der genannten Diene entstehen.

Nachdem das Katalysatorsystem erzeugt wurde, wird die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Diese Lösungsmittel müssen inert gegenüber dem verwendeten

Katalysatorsystem sein. Geeignet sind z.B. aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, Heptan, isomere Pentane und Cyclohexan. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Bevorzugt sind Cyclohexan und n-Hexan. Ebenfalls möglich ist die Abmischung mit polaren Lösungsmitteln.

Die inerten, organischen Lösungsmittel werden in Mengen von 200 bis 900 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomere, eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen von 300 bis 500 Gew.-Teile.

Die Polymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt zwischen 0 und 130°C, durchgeführt.

Die Polymerisation kann nach üblichen Verfahren ein- oder mehrstufig, in diskontinuierlicher oder in kontinuierlicher Fahrweise erfolgen. Bevorzugt ist die kontinuierliche Fahrweise in einer Reaktorkaskade, bestehend aus mehreren, bevorzugt mindestens 2, insbesondere 2 bis 6 Reaktoren.

Nach Erreichen des gewünschten Umsatzes wird der Katalysator üblicher Weise durch Zusatz von protischen Verbindungen deaktiviert, d. h. die Polymerisation wird gestoppt. Die Menge an protischen Verbindungen beträgt vorzugsweise 0 bis 1 phr bezogen auf das eingesetzte Monomer.

Bevorzugt handelt es sich bei den protischen Verbindungen um Carbonsäuren und/oder Fettsäuren.

Bevorzugt werden Stearinsäure oder Laurinsäure zur Deaktivierung der Polymerisation eingesetzt.

Weiterhin ist es möglich, nach Erreichen des gewünschten Umsatzes den Katalysator mit einer oder mehreren reaktiven polaren organischen Verbindungen umzusetzen, die nach der Reaktion mit dem Katalysator als funktionelle Endgruppe an die Polymerkette angelagert werden kann.

Es ist ebenso möglich, aber nicht zwingend, einen Entspannungsschritt nach der Polymerisation durchzuführen, um alle niedrigsiedende Bestandteile des Polymerisats zu entfernen.

Das so erhaltene Polymerisat wird mit Schwefelchloriden versetzt, wobei die Schwefelchloride mit Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester vorbehandelt werden. Für die Vorbehandlung werden die Schwefelchloride mit Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester versetzt.

Vorzugsweise wird ein Mengenverhältnis von Schwefelchloriden zu Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester 1 : 0,01 bis 1 : 10 eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei der Carbonsäure um ausgewählte Verbindungen aus der Gruppe der Carbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Versaticsäure, Octansäure oder iso-Octansäure.

Bevorzugt handelt es sich bei der Fettsäure um gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte pflanzliche oder tierische Fettsäuren, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Fettsäureester um natürliche oder modifizierte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte pflanzliche oder tierische Fettsäureester, wie epoxydiertes Sojabohnenöl (ESBO).

Bevorzugt handelt es sich bei den Schwefelchloriden um Dischwefeldichlorid, Schwefeldichlorid und/oder Thionylchlorid. Besonders bevorzugt wird die Modifizierung mit Dischwefeldichlorid durchgeführt.

Im Allgemeinen werden 0,05 bis 0,7 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-Teile, Schwefelchloride, bevorzugt Dischwefeldichlorid, auf 100 Gew.-Teile Dienkautschuk zugegeben.

Die Modifizierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 150°C, bevorzugt bei 50 bis 120°C.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die mit Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester vorbehandelten Schwefelchloride etwa 5 bis 60 Minuten mit dem Polymerisat gerührt.

Der Polymerlösung können vor der Aufarbeitung übliche Stabilisatoren in üblichen Mengen zugesetzt werden. Als Stabilisatoren werden z.B. sterisch gehinderte Phenole, wie z.B. 2,6-Di-tert-Butyl-4,5-methyl-phenol, 4,6-bis (octylthiomethyl)-o-cresol oder Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat oder aromatische Amine, wie N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-para-phenylendiamin oder Phosphite, wie z.B. Tris(nonylphenyl)phosphit. Es können auch andere handelübliche Stabilisatoren eingesetzt werden.

Die Isolierung der Polymeren erfolgt durch Eindampfen der Polymerlösung, durch Fällern mit einem Nichtlösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Aceton oder bevorzugt durch Wasserdampfdestillation des Lösungsmittels.

Nach dem Strippen mit Wasserdampf erfolgt die Wasserentfernung mit geeigneten Sieb- oder Schneckenaggregaten wie Expeller- bzw. Expander-Schnecken oder Fließbettrockner.

Die Trocknung erfolgt nach den üblichen Verfahren, z.B. im Trockenschrank oder in einem Schneckenrockner.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte hochmolekulare Polybutadien weist eine Mooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100°C) nach Schritt 3) um mindestens 50% höher als die Mooney-Viskosität des Polybutadiens nach Schritt 2) auf.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße hochmolekulare Polybutadien (NdBR) eine Ausgangsmooney-Viskosität von mindestens 20 MU (ML 1+4 bei 100°C), bevorzugt 20 - 25 (ML 1+4 bei 100°C) MU, besonders bevorzugt mindestens 40 MU (ML 1+4 bei 100°C) auf und nach Zugabe von Schwefelchloriden, wie etwa Dischwefeldichlorid, Schwefeldichlorid und/oder Thionylchlorid, eine Endmooney-Viskosität von mindestens 30 MU (ML 1+4 bei 100°C), bevorzugt 40 – 50 MU (ML 1+4 bei 100°C), besonders bevorzugt 60 -80 MU (ML 1+4 bei 100°C), wobei keine Gelbildung bzw. Signifikant reduzierter Gelbildung vorliegt. Vorzugsweise ist der Gelgehalt kleiner als 1 Gew.-%.

Die Ausgangs-Viskosität bezieht sich auf die Mooney-Viskosität des Polybutadiens nach der Polymerisation.

Es ist ebenfalls möglich, mittels der Mooney-Stress-Relaxation gemäß ASTM D 1646-00 (MSR) den Mooney-Sprung zu bestimmen. Hierbei werden der MSR-Werte nach dem Schritt 2) und Schritt 3) gemessen. Der Quotient aus der MSR (2) und MSR (3) ergibt den Modifizierungskoeffizienten. Der MSR-Wert wird bei 100°C gemäß der Standardmethode ASTM D 1646-00 gemessen.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Polybutadien einen Modifizierungskoeffizienten von 1,3 bis 2,5, bevorzugt von 1,4 bis 2,1, auf.

Eine weitere Erfindung ist ein hochmolekulares Neodym-katalysiertes Polybutadien erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße hochmolekulare Neodym-katalysierte Polybutadien Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester auf. Insbesondere sind natürliche oder modifizierte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte pflanzliche oder tierische Fettsäureester, insbesondere epoxydiertes Sojabohnenöl, oder Versaticsäure, Octansäure, iso-Octansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure im erfindungsgemäßen Neodym-katalysierte Polybutadien nachweisbar. Dem Fachmann sind die üblichen Nachweisemethoden beispielsweise mittels Dünnschichtchromatographie, Gaschromatographie, HPLC oder Massenspektroskopie bekannt, ggf. werden die Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester vorher extrahiert/isoliert.

Das erfindungsgemäße hochmolekulare Neodym-katalysierte Polybutadien bedarf keiner Zusätze an Extenderoele, wie z. B. aromatische Extenderoele, um die Mooney-Viskosität der Kautschuke einzustellen.

Die erfindungsgemäßen Polybutadiene können alleine, im Verschnitt mit aromatischen oder aliphatischen Ölen oder im Gemisch mit anderen Kautschuken verwendet werden. Für die

Herstellung von Kautschukvulkanisaten eignen sich als zusätzliche Kautschuke neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

- | | | | |
|----|------|---|--|
| 5 | BR | - | herkömmliches Polybutadien |
| | ABR | - | Butadien/Acrylsäure-C1-C4-alkylester-Copolymere |
| | CR | - | Polychloropren |
| | IR | - | Polyisopren |
| 10 | SBR | - | Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60,
vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% |
| | IIR | - | Isobutylen/Isopren-Copolymerisate |
| | NBR | - | Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60,
vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% |
| | HNBR | - | teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk |
| 15 | EPDM | - | Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate |

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen mit Hilfe der oberflächenmodifizierten Füllstoffe sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylethern oder anderen funktionellen Gruppen, modifiziert sein können, wie in der EP-A-0 447 066 beschrieben, Polybutadienkautschuk mit hohem 1,4-cis-Gehalt (>90 Gew.-%), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75 Gew.-% sowie deren Mischungen von Interesse.

Die Kautschukmischungen stellen einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar und enthalten in der Regel 5 bis 300 Gew.-% Teile eines aktiven oder inaktiven Füllstoffs, wie z.B.

- | | | |
|----|---|--|
| 25 | - | hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder
Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000,
vorzugsweise 20 bis 400 m ² /g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis
400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen
Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen, |
|----|---|--|

- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteildurchmessern von 10 bis 400 nm,
- natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure,
- 5 - Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln,
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,
- Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid,
- Metallsalze, wie z.B. Zink- oder Magnesiumsalze von [alpha],[beta]-ungesättigten
- 10 Fettsäuren, wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäure mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Zinkacrylat, Zinkdiacrylat, Zinkmethacrylat, Zinkdimethacrylat und Mischungen davon;
- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.
- 15 - Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.

Besonders bevorzugt werden Zinkdiacrylate, hochdisperse Kieselsäuren und Ruße.

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als Füllstoffe ein Gemisch aus

20 hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,05 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

Die Füllstoffe werden bevorzugt als Feststoffe oder als Aufschlämmung in Wasser oder einem Lösungsmittel zur Lösung des/der erfindungsgemäßen Polybutadiene hinzugegeben. Die Kautschuklösung kann vorher hergestellt werden, bevorzugt wird aber die aus der Polymerisation

25 stammende Lösung direkt eingesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel thermisch oder bevorzugt mit Hilfe von Dampf entfernt. Die Bedingungen dieses Stripp-Prozesses lassen sich leicht durch Vorversuche ermitteln.

Weiterhin bevorzugt werden die Füllstoffe zum festen erfindungsgemäßen Polybutadien oder einem Gemisch aus Kautschuken hinzugegeben und auf bekannte Weise, z.B. mit einem Knetter,

30 eingemischt.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten gegebenenfalls weiterhin Vernetzer. Als Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden, wobei Schwefel besonders bevorzugt wird. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsprodukte enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol etc. die der Gummiindustrie bekannt sind.

In den bevorzugten Kautschukmischungen mit hochaktiven gefällten Kieselsäuren ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(trialkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie in DE-A-2 141 159 und DE-A-2 255 577 beschrieben, oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether der DE-A-4 435 311 und EP-A-0 670 347, Mercaptoalkyltrialkoxisilane, insbesondere Mercaptopropyltriethoxysilan und Thiocyanatoalkylsilylether, wie z.B. in DE-A-195 44 469 beschrieben.

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.

Die weitere Abmischung der Kautschuke mit den anderen erwähnten Kautschukhilfsprodukten, Vernetzern und Beschleunigern kann in üblicher Weise mit Hilfe von geeigneten Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischer und Mischextruder, durchgeführt werden.

Die Compoundierung und Vulkanisation wird beispielsweise näher in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, S. 66 ff (Compoundierung) und Vol. 17, S. 666 ff (Vulkanisation) beschrieben.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei üblichen Temperaturen von 100 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 180°C (gegebenenfalls unter Druck 10 bis 200 bar), erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

Nichtlimitierende Beispiele dieser Formkörper sind O-Ringe, Profile, Dichtungen, Membranen, Reifen, Reifenlaufflächen, Dämpfelemente und Schläuche.

Besonders bevorzugt werden verschiedene Reifenbauteile und Reifenlaufflächen.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Schlagzähmodifikation von Thermoplasten, insbesondere von Polystyrol und Styrol-/Acrylnitrilcopolymere.

Besonders geeignet ist die Verwendung der Kautschukmischungen für Golfbälle, insbesondere Golfballkerne.

- 5 Der Rahmen der Erfindung erfasst alle oben stehenden und im Folgenden aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Restdefinitionen, Indizes, Parameter und Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen in beliebiger Kombination.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

I. Herstellung von hochmolekularen Neodym-katalysierten Polybutadienen (NdBR)

Es wurden verschiedene NdBR mit sprungartiger Erhöhung des Molekulargewichts hergestellt.

Vergleichsbeispiel 1: NdBR mit kleinem Mooneysprung < 50%, ohne Vergelung

5 Polymerisation:

Ein trockener, mit Stickstoff inertisierter 20 L-Stahlautoklav wurde mit 8500 g Hexan (über Molsieb getrocknet), 1300 g 1,3-Butadien, 21,4 mmol einer 20%igen Lösung aus Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan, 1,44 mmol einer 10%igen Lösung aus Ethylaluminiumsesquichlorid in Hexan, sowie 1,44 mmol einer 40%igen Lösung von
10 Neodymversat in Hexan eingebracht. Es wurde unter Rühren auf 73 °C erwärmt und unter Rühren 60 min polymerisiert. Es wurde Umsatzprobe genommen. Der Butadienumsatz betrug nach der Polymerisation 99,7 %.

Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 3,75 g Stearinsäure (0,25 phr) gestoppt und mit 1,3 g Irganox 1520 (0,1 phr) stabilisiert. Die Lösung wurde weitere 15 min bei 65°C gehalten.

15 Ausgangsmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 39 MU
Mooney-Stress-Relaxation (MSR bei 100°C gemäß ASTM D 1646-00): MSR (2) = 0,64.

Modifizierung:

720 g der Polymerlösung wurden in einen 2 L-Glasreaktor überführt. Zur Modifizierung wurde
20 1,71 g einer Lösung von Dischwefeldichlorid in Hexan mit einer Konzentration von 11 % (0,2 phr) zugegeben. Die Lösung wurde 15 min bei 65°C gerührt. Das Polymer wurde durch Einleiten in 5 kg Ethanol ausgefällt, mit Irganox 1520 (0,2 phr) stabilisiert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Auswaage nach dem Trocknen: 95 g

Endmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 44 MU;
25 Mooney-Stress-Relaxation MSR (3) = 0,52;
Gelgehalt <0,3 Gew.-%
Mikrostruktur: 97,5 Gew.-% 1,4-cis; 1,7 Gew.-% 1,4-trans; 0,8 Gew.-% 1,2-vinyl

Bei einem kleinen Mooney-Sprung von 12,8 % über der Ausgangsmooney-Viskosität weist das hochmolekulare Neodym-katalysierte Polybutadien keine Gelbildung auf.

30 Der Modifizierungskoeffizient (MK) beträgt 1,2.

Vergleichsbeispiel 2: NdBR mit hohem Mooneysprung > 50%, mit VergelungPolymerisation:

Ein trockener, mit Stickstoff inertisierter 20 L-Stahlautoklav wurde mit 8500 g Hexan (über Molsieb getrocknet), 1300 g 1,3-Butadien, 21,3 mmol einer 20%igen Lösung aus Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan, 1,44 mmol einer 10%igen Lösung aus Ethylaluminiumsesquichlorid in Hexan, sowie 1,44 mmol einer 40%igen Lösung von Neodymversat in Hexan eingebracht. Es wurde unter Rühren auf 73 °C erwärmt und unter Rühren 60 min polymerisiert. Es wurde Umsatzprobe genommen. Der Butadienumsatz betrug nach der Polymerisation 99,7 %.

Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 6,5 g Stearinsäure gestoppt. Die Lösung wurde weitere 15 min bei 65°C gehalten.

Ausgangsmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 36 MU

MSR (2) = 0,77.

Modifizierung:

720 g der Polymerlösung wurden in einen 2 L-Glasreaktor überführt. Zur Modifizierung wurde 3,42 g einer Lösung von Dischwefeldichlorid in Hexan mit einer Konzentration von 11 % (0,4 phr) zugegeben. Die Lösung wurde 15 min bei 65°C gerührt. Das Polymer wurde durch Einleiten in 5 kg Ethanol ausgefällt, mit Irganox 1520 (0,2 phr) stabilisiert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Auswaage nach dem Trocknen: 95 g

Endmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 82 MU;

MSR (3) = 0,35;

Gelgehalt = 8,5 Gew.-%

Mikrostruktur: 97,6 Gew.-% 1,4-cis; 1,7 Gew.-% 1,4-trans; 0,7 Gew.-% 1,2-vinyl

Bei einem hohen Mooney-Sprung von 127,8 % über der Ausgangsmooney-Viskosität weist das hochmolekulare Neodym-katalysierte Polybutadien eine Gelbildung von 8,5 Gew.-% auf.

Der Modifizierungskoeffizient ist demnach 2,2.

Erfindungsgemäßes Beispiel 1: NdBR mit hohem Mooneysprung von 83%, ohne VergelungPolymerisation:

Ein trockener, mit Stickstoff inertisierter 20 L-Stahlautoklav wurde mit 8500 g Hexan (über Molsieb getrocknet), 1300 g 1,3-Butadien, 29,2 mmol einer 20%igen Lösung aus
5 Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan, 1,44 mmol einer 10%igen Lösung aus Ethylaluminiumsesquichlorid in Hexan, sowie 1,44 mmol einer 40%igen Lösung von Neodymversat in Hexan eingebracht. Es wurde unter Rühren auf 73 °C erwärmt und unter Rühren 60 min polymerisiert. Es wurde Umsatzprobe genommen. Der Butadienumsatz betrug nach der Polymerisation 99,5 %.

10 Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 6,5 g Stearinsäure (0,5 phr) gestoppt. Die Lösung wurde weitere 15 min bei 65°C gehalten.

Ausgangsmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 24 MU

MSR (2) = 0,78.

Modifizierung:

15 720 g der Polymerlösung wurden in einen 2 L-Glasreaktor überführt. Zur Modifizierung wurde 1,24 g einer Lösung von Dischwefeldichlorid in ESBO mit einer Konzentration von 54 % (0,7 phr) zugegeben. Die Lösung wurde 15 min bei 65°C gerührt. Das Polymer wurde durch Einleiten in 5 kg Ethanol ausgefällt, mit Irganox 1520 (0,2 phr) stabilisiert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Auswaage nach dem Trocknen: 95,2 g

20 Endmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 44 MU;

MSR (3) = 0,46;

Gelgehalt < 0,3 Gew.-%

Mikrostruktur: 97,4 Gew.-% 1,4-cis; 1,9 Gew.-% 1,4-trans; 0,6 Gew.-% 1,2-vinyl.

Der Modifizierungskoeffizient ist demnach 1,7.

25

Erfindungsgemäßes Beispiel 2: NdBR mit hohem Mooneysprung von 55%, ohne VergelungPolymerisation:

Ein trockener, mit Stickstoff inertisierter 20 L-Stahlautoklav wurde mit 8500 g Hexan (über Molsieb getrocknet), 1300 g 1,3-Butadien, 21 mmol einer 20%igen Lösung aus Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan, 1,44 mmol einer 10%igen Lösung aus Ethylaluminiumsesquichlorid in Hexan, sowie 1,44 mmol einer 40%igen Lösung von Neodymversat in Hexan eingebracht. Es wurde unter Rühren auf 73 °C erwärmt und unter Rühren 60 min polymerisiert. Es wurde Umsatzprobe genommen. Der Butadienumsatz betrug nach der Polymerisation 98,7 %.

Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 6,5 g Stearinsäure (0,5 phr) gestoppt. Die Lösung wurde weitere 15 min bei 65°C gehalten

Ausgangsmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 40 MU

MSR (2) = 0,65.

Modifizierung:

720 g der Polymerlösung wurden in einen 2 l-Glasreaktor überführt. Zur Modifizierung wurde 0,40 g einer Lösung von Dischwefeldichlorid in ESBO mit einer Konzentration von 64 % (0,3 phr) zugegeben. Die Lösung wurde 15 min bei 65°C gerührt. Das Polymer wurde durch Einleiten in 5 kg Ethanol ausgefällt, mit Irganox 1520 (0,2 phr) stabilisiert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Auswaage nach dem Trocknen: 95,1 g.

Endmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 62 MU,

MSR (3) = 0,36;

Gelgehalt < 0,3 Gew.-%

Mikrostruktur: 97,4 Gew.-% 1,4-cis; 2,0 Gew.-% 1,4-trans; 0,6 Gew.-% 1,2-vinyl

Molmasse: $M_n = 202$ kg/mol, $M_w = 418$ kg/mol, $M_z = 1050$ kg/mol; Polydispersität (M_w/M_n) = 2,07

Lösungviskosität: 218 mPas

Der Modifizierungskoeffizient ist demnach 1,8.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3: NdBR mit hohem Mooneysprung von 97%, ohne VergelungPolymerisation:

Ein trockener, mit Stickstoff inertisierter 20 l-Stahlautoklav wurde mit 8500 g Hexan (über Molsieb getrocknet), 1300 g 1,3-Butadien, 21 mmol einer 20%igen Lösung aus Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan, 1,44 mmol einer 10%igen Lösung aus Ethylaluminiumsesquichlorid in Hexan, sowie 1,44 mmol einer 40%igen Lösung von Neodymversat in Hexan eingebracht. Es wurde unter Rühren auf 73 °C erwärmt und unter Rühren 60 min polymerisiert. Es wurde Umsatzprobe genommen. Der Butadienumsatz betrug nach der Polymerisation 99,5 %. Die Polymerisationslösung wurde nicht abgestoppt und direkt weiter verarbeitet. Es wurde eine Polymerprobe gezogen und der Polymermooney ermittelt.

Ausgangsmooney-Viskosität Präpolymer (ML 1+4 bei 100 °C): 37 MU

MSR(2) = 0,65.

Modifizierung:

720 g der Polymerlösung wurden in einen 2 L-Glasreaktor überführt. Zur Modifizierung wurde 0,76 g einer Lösung von Dischwefeldichlorid in ESBO mit einer Konzentration von 37,5 % (0,3 phr) zugegeben. Die Lösung wurde 15 min bei 65°C gerührt. Das Polymer wurde durch Einleiten in 5 kg Ethanol ausgefällt, mit Irganox 1520 (0,2 phr) stabilisiert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Auswaage nach dem Trocknen: 95,1 g

Endmooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C): 73 MU:

MSR(3) = 0,33;

Gelgehalt < 0,3 Gew.-%

Mikrostruktur: 97,7 Gew.-% 1,4-cis; 1,7 Gew.-% 1,4-trans; 0,6 Gew.-% 1,2-vinyl.

Der Modifizierungskoeffizient ist demnach 1,97.

Alle nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten NdBR zeigen einen hohen Mooneysprung auf. Die Endmooney-Viskositäten sind größer als 50 % über der Ausgangsmooney-Viskosität des NdBRs und weisen einen Gelgehalt von < 0,3 Gew.-% auf.

Prüfungen:

A: Bestimmung des Gelgehaltes von Polybutadien in Styrol als gravimetrisches Verfahren analog der Methode BAYELAS MO AQ 259 – A LAB:

5 25,0 g Polymer werden auf der Laborwaage auf 0,1 g genau abgewogen. Die Ränder werden vorher abgeschnitten und verworfen. Das Polymer wird in kleine Stücke geschnitten. In einer 1 l Weithalsflasche werden 850 ml filtriertes Styrol vorgelegt und das Polymer auf der Schüttelmaschine ca. 4 Stunden gelöst.

10 Das zuvor ausgeglühte Drahtnetz bestehend aus einem Drahtgewebe mit Maschenweite 0,036 mm, Ø 50 mm wird zur Abkühlung in einem Trockengläschen in den Exsikkator gegeben. Nach dem Abkühlen wird das Drahtnetz dem Trockengläschen entnommen und auf der Analysenwaage auf 0,1 mg genau ausgewogen. Es ergibt sich das Gewicht A. Jeweils 100 ml filtriertes Styrol werden in drei Bechergläsern bereitgestellt. Das Drahtnetz mit einem Durchmesser von 50 mm wird in das Metall-Filtrationssystem "Gelman" eingelegt (Dichtung-Filter-Dichtung) und der Trichteraufsatz wird angeschraubt.

15 Nun gießt man die Polymerlösung durch das Filter. Das erste der drei mit Styrol beschickten Bechergläser wird zum Spülen der Weithalsflasche benutzt und diese Lösung ebenfalls durch das Filter gegeben. Mit den beiden weiteren Styrol-Portionen wird das Filter nachgespült.

20 Das Filter wird nun vorsichtig mit einer Pinzette entnommen und auf einem sauberen Zellstoff gelegt. Der Rand des Filters wird mit der Pinzette vorsichtig angedrückt. Mit der Lupe beobachtet man das verdampfende Styrol. Das feuchte, noch mit Styrol benetzte Drahtfilter wird mit abnehmender Styrolmenge sichtbar heller. Sind alle Maschen des Filters styrolfrei, wird es sofort auf der Waage zurückgewogen. Es ergibt sich das Gewicht B.

25 Nach Rückwaage des Filters, wird zur Ermittlung des Trockengel-Gehalt im Trockenschrank 15 Minuten bei 100°C (± 5°C) getrocknet. Dabei befindet sich das Filter in einem offenen Trockengläschen. Nach Trocknung wird das Gläschen samt Filter zur Abkühlung etwa 10 Minuten in den Exsikkator gegeben und anschließend erneut gewogen. Es ergibt sich das Gewicht C.

Berechnungen:

30 **Nassgel (wet gel)** =
$$\frac{(B - A) * 10^6}{25} \quad [\text{ppm}]$$

Trockengel (dry gel) =
$$\frac{(C - A) * 10^6}{25} \quad [\text{ppm}]$$

25

$$5 \quad \text{Quellindex} = \frac{\text{Nassgel}}{\text{Trockengel}} \quad [\text{ohne Dimension}]$$

B: Mooneyviskosität und Mooney-Stress-Relaxation nach ASTM D1646-00

C: Lösungsviskosität nach ISO 3105:

5,43% Polymerlösung in Toluol wird bei Raumtemperatur mit einem Rotationsviskosimeter Typ Brookfield DV-I gemessen.

D: GPC wurde von der Firma Currenta durchgeführt.

E: Mikrostrukturbestimmung

Currenta, ELA 101: Eine Lösung des Polymeren in Toluol wird auf ein KBr Fenster gegeben, das Lösemittel wird verdampft und der Polymerfilm zwischen 2 KBr-Fenster mittel FTIR Spektroskopie vermessen.

ESBO: Epoxdiertes Soyabohnenöl der Firma Cognis

Irganox 1520: 4,6-Bis(octylthiomethyl)-o-cresol der Firma BASF

II. Herstellung von Kautschukmischungen und Vulkanisaten

Vergleichsbeispiel 2 ist wegen des sehr hohen Gelgehaltes nicht für einen Compoundtest geeignet.

Es wurden Kautschukmischungen hergestellt, die BUNA™ CB 22 als Nd-katalysierte Polybutadien, ohne Mooney-Sprung, sowie das Polymer aus Vergleichsbeispiel 1 und das erfindungsgemäße Polymer aus Beispiel 2 enthalten. Die Mischungsbestandteile sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Mischungen wurden zunächst ohne Schwefel und Beschleuniger in einem 1,5-L Knetter hergestellt. Die Mischungsbestandteile Schwefel und Beschleuniger wurden anschließend auf einer Walze bei 40°C zugemischt.

Das NdBR aus Vergleichsbeispiel 1 hat eine Ausgangsmooney-Viskosität von 39 MU; das erfindungsgemäße NdBR aus Beispiel 2 hat eine Ausgangsmooney-Viskosität von 39 MU. Buna CB22, ohne Mooneysprung, hat eine Mooneyviskosität von 63 MU.

Für die Mischungsstudien wurden folgende Substanzen eingesetzt:

Tabelle 1:

Handelsname	Hersteller
BUNA™ CB 22 als Nd-Polybutadien	Lanxess Deutschland GmbH
CORAX N 326 als Ruß	Evonik Degussa GmbH
VIVATEC 500 als Öl	Hansen und Rosenthal KG
ZINKWEIß ROTSIEGEL als Zinkoxid	Grillo Zinkoxid GmbH
EDENOR C 18 98-100 als Stearinsäure	Caldic Deutschland GmbH
VULKANOX 4020/LG als Stabilisator	Lanxess Deutschland GmbH
VULKANOX HS/LG als Stabilisator	Lanxess Deutschland GmbH
VULKACIT® CZ/EGC als Beschleuniger	Lanxess Deutschland GmbH
RHENOGRAN IS 60-75 als Schwefel	RheinChemie Rheinau GmbH
TSR / RSS 3 DEFO 700	Naturkautschuk vom Typ Defo 700

Tabelle 2: Zusammensetzung der Mischungen

NdBR	V1	E2	V2	V1*	E2*	V2*
Vergleichsbeispiel 1	100			70		
Erfindungsgemäßes Beispiel 2		100			70	
Buna CB 22			100			70
TSR / RSS 3 DEFO 700				30	30	30
CORAX N 326	50	50	50	50	50	50
VIVATEC 500	4	4	4	4	4	4
ZINKWEISS ROTSIEGEL	2	2	2	2	2	2
EDENOR C 18 98-100	3	3	3	3	3	3
VULKANOX 4020/LG	2	2	2	2	2	2
VULKANOX HS/LG	3	3	3	3	3	3
VULKACIT CZ/EGC	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
RHENOGRAN IS 60-75	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36

5 Für die Beurteilung der Compoundierbarkeit wurden die Walzfelle vor und nach der Einmischung der Kautschukchemikalien bewertet. Die Mischungen V1 und V1* sowie der erfindungsgemäßen E2 und E2* zeigten glatte Walzfelle, während die Mischungen V2 und V2* mit dem nicht modifizierten Buna CB22 inhomogene Walzfelle zeigte, die sehr stark beuteln und nur unzureichenden Kontakt zur Walze besitzen.

An den Vulkanisaten wurden folgende Eigenschaften nach den genannten Normen bestimmt:

DIN 53505: Shore A-Härte bei 23°C und 70°C

10 DIN 53512: Rückprallelastizität bei 23°C und 70°C ("R23")

DIN 53504: Spannungswerte bei 10%, 25%, 50%, 100%, 200% und 300 % Dehnung (σ_{10} , σ_{25} , σ_{50} , σ_{100} , σ_{200} und σ_{300}), Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung

DIN 53516: Abrieb

Für die Bestimmung der dynamischen Eigenschaften (Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls E' im Temperaturbereich -60°C bis 0°C sowie $\tan \delta$ bei 60°C) wurde ein Eplexor-Gerät (Eplexor 500 N) der Firma Gabo-Testanlagen GmbH, Ahlden, Deutschland eingesetzt. Die Messungen wurden nach DIN53513 bei 10 Hz an Zylinderproben im Temperaturbereich -100°C und $+100^{\circ}\text{C}$ bei einer Heizrate von 1K/min. ermittelt. Die Messungen erfolgten im Kompressionsmodus bei einer statischen Kompression von 1% und einer dynamischen Verformung von 0,1%.

Mit der Methode wurden folgende Messgrößen erhalten, die nach ASTM 5992-96 bezeichnet werden:

- 10 $E' (-60^{\circ}\text{C})$: Speichermodul bei -60°C
- $E' (-50^{\circ}\text{C})$: Speichermodul bei -50°C
- $E' (-40^{\circ}\text{C})$: Speichermodul bei -40°C
- $E' (-30^{\circ}\text{C})$: Speichermodul bei -30°C
- $E' (-20^{\circ}\text{C})$: Speichermodul bei -20°C
- 15 $E' (-10^{\circ}\text{C})$: Speichermodul bei -10°C
- $E' (0^{\circ}\text{C})$: Speichermodul bei 0°C
- sowie
- $\tan \delta (60^{\circ}\text{C})$: Verlustfaktor (E''/E') bei 60°C .

E' liefert ein Indiz für den Griff der Winterreifen-Laufläche auf Eis und Schnee. Je niedriger E' ist, umso besser ist der Griff.

$\tan \delta (60^{\circ}\text{C})$ ist ein Maß für den Hystereseverlust beim Rollen des Reifens. Je niedriger $\tan \delta (60^{\circ}\text{C})$ ist, umso niedriger ist der Rollwiderstand des Reifens.

Tabelle 3 zeigt die Vulkanisateigenschaften der Mischungen auf.

Tabelle 3: Vulkanisateigenschaften

		V1	E2	V2	V1*	E2*	V2*
Prüfung	Einheit						
ML 1+4/100	MU	49,7	59,0	75,1	50,5	56,9	68,7
Härte ShA @ 23°C		59,5	60,4	61,6	58,0	59,1	60,3
Zug-Dehnung							

		V1	E2	V2	V1*	E2*	V2*
S10 @ 23°C	MPa	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5
S300 @ 23°C	MPa	7,3	8,5	8,3	8,3	8,9	8,6
S300 / S10		14,6	17	13,8	16,6	17,8	17,2
MTS Amplituden Sweep @ 60°C							
G* (0,5%) 1.Messung		1,91	1,89	1,91	1,94	1,88	1,98
G* (15%) 1.Messung		1,16	1,19	1,22	1,12	1,12	1,19
Tan d maximum		0,13	0,121	0,116	0,137	0,122	0,119
Rückprallelastizität							
@ 60°C	%	63,3	64,6	65,7	61,8	63,3	62,0
Dyn. Dämpfung DIN 53513							
E'(0 °C)	MPa	10,37	9,43	9,34	12,42	10,67	12,54
E' (23 °C)	MPa	9,2	8,47	8,43	10,7	9,3	10,92
E' (60 °C)	MPa	8,34	7,83	7,85	9,19	8,19	9,56
E''(0 °C)	MPa	0,87	0,74	0,63	1,17	0,94	1,09
E'' (23 °C)	MPa	0,67	0,57	0,49	0,83	0,67	0,78
E'' (60 °C)	MPa	0,55	0,44	0,34	0,59	0,47	0,54
E*(0 °C)	MPa	10,41	9,46	9,36	12,47	10,71	12,59
E* (23 °C)	MPa	9,22	8,49	8,44	10,73	9,33	10,95
E* (60 °C)	MPa	8,36	7,84	7,86	9,21	8,21	9,58
tan d (0°C)		0,085	0,08	0,068	0,095	0,089	0,088
tan d (23 °C)		0,073	0,068	0,059	0,078	0,073	0,072
tan d (60 °C)		0,067	0,058	0,045	0,065	0,058	0,058

		V1	E2	V2	V1*	E2*	V2*
Abrasion DIN 53516							
Abrieb	mm ³	13	12	15	29	29	33

Die erfindungsgemäßen E2 und E2* zeigen gegenüber den Vergleichsbeispielen V1 und V1* eine deutliche Verbesserung der Indikatoren für den niedrigen Rollwiderstand, wie eine hohe Rückprallelastizität bei 60°C, ein niedriges Tangens Delta maximum im MTS-Test bei 60°C und ein niedriges Tangens Delta bei 60°C im Eplexortest, bessere Ergebnisse im Zug-Dehnungs-Test, ersichtlich aus einem höheren Quotienten aus S300/S10 sowie sehr gute niedrige Werte im Abriebtest.

Gegenüber dem nicht modifizierten Buna CB22 in den Vergleichsbeispielen V2 und V2* zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele E2 und E2* bei vergleichbaren guten Compouneigenschaften eine deutliche Verbesserung in der Verarbeitungsqualität, ersichtlich an einem deutlich glatten und homogenen Walzfell und an einem perfekten Garvey-Extrudat.

Fig. 1. zeigt die Garvey-Extrudate von Vergleichsbeispiel V1, erfindungsgemäßes Beispiel E2 und Vergleichsbeispiel V2 (von oben nach unten) bei 90°C und einer Umdrehung von 50 UpM.

V1 und E2 ergeben glatte Extrudate, während V2 ein starkes Sägezahnprofil besitzt.

Insgesamt kann gezeigt werden, dass durch die erfindungsgemäßen Polymere mit einem großem Mooneysprung von >50% Mischungen hergestellt werden können, die einfach zu verarbeiten sind, glatte Extrudate ergeben, jedoch in den physikalischen Compouneigenschaften den schwer zu verarbeitenden nicht modifizierten Neodymkatalysierten Polybutadienkautschuken entsprechen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur sprungartigen Erhöhung der Mooney-Viskosität bei der Herstellung von hochmolekularem Polybutadien mit einem Anteil an cis-1,4-Einheiten von > 95 Gew.-% und einem Anteil an 1,2-Vinyl-Gehalt von < 1 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - 5 1) mindestens ein Monomer, ausgewählt aus Butadien und/oder Isopren, in Gegenwart mindestens eines inerten, organischen Lösungsmittels und in Gegenwart von mindestens einem Katalysator auf Basis von Neodymcarboxylat bei Temperaturen von -20°C bis 150°C polymerisiert,
 - 2) anschließend die Polymerisation durch Zugabe von protischen Verbindungen
10 stoppt und
 - 3) danach zum Polymerisat Schwefelchloride zugibt, wobei die Schwefelchloride vor der Zugabe mit einer Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1 umfassend folgende Verfahrensschritte:
 - 15 a) Katalysatorenherstellung mit oder ohne Präformierung unter der Verwendung von Katalysatorsystemen basierend auf Neodym bestehend aus
 - Komponente A: einem Alkoholat oder einem Carboxylat von Neodym, vorzugsweise Neodymversat,
 - Komponente B: einem Dialkylaluminiumhydrid, vorzugsweise Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH),
20
 - Komponente C: einem Dien, vorzugsweise Butadien oder Isopren und
 - Komponente D: und wenigstens einer Organometallhalogenide, vorzugsweise Ethylaluminiumsesquichlorid (EASC),
 - b) Polymerisation der Monomere bei einer Temperatur zwischen -20°C und 150°C,
 - 25 c) Stoppen der Polymerisation mit protischen Verbindungen und
 - d) Zugabe von Schwefelchloriden, wobei die Schwefelchloride vor der Zugabe mit einer Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester behandelt werden/wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den protischen Verbindungen um Carbonsäuren und/oder Fettsäuren handelt.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den protischen Verbindungen um Stearinsäure oder Laurinsäure handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von den vorbehandelten Schwefelchloriden bei einer Temperatur von 20°C bis 150°C, bevorzugt bei 50°C bis 120°C durchgeführt wird.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Stabilisator zugesetzt wird, bevorzugt wird der Stabilisator nach der Zugabe von Schwefelchloriden zugesetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0,05 bis 0,7 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-Teile, Schwefelchloride, auf 100 Gew.-Teile Dienkautschuk zugegeben werden.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Schwefelchloriden um Dischwefeldichlorid, Schwefeldichlorid und/oder Thionylchlorid handelt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Schwefelchloriden bzw. Dischwefeldichlorid, Schwefeldichlorid und/oder Thionylchlorid zu Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester 1 : 0,01 bis 1 : 10 beträgt.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Carbonsäure um Verbindungen aus der Gruppe der Carbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Versaticsäure, Octansäure oder iso-Octansäure, handelt.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Fettsäure um gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte pflanzliche oder tierische Fettsäuren, vorzugsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure, handelt.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Fettsäureester um natürliche oder modifizierte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte pflanzliche oder tierische Fettsäureester, vorzugsweise epoxydiertes Sojabohnenöl, handelt.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Schritt 3) erhaltene Polybutadien eine sprungartige Erhöhung der Mooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C) um mindestens 50%, bezogen auf die Mooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C) des Polybutadiens nach Schritt 2) aufweist.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polybutadien nach Schritt 2) eine Mooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C) (Ausgangsmooney-Viskosität) von mindestens 20 MU, bevorzugt 20 - 25 MU, besonders bevorzugt mindestens 40 MU aufweist und nach der Zugabe von Schwefelchloriden, bevorzugt Dischwefeldichlorid, Schwefeldichlorid und/oder Thionylchlorid im Schritt 3), eine Mooney-Viskosität (ML 1+4

bei 100 °C) (Endmooney-Viskosität) von mindestens 30 MU, bevorzugt 40 – 50 MU, besonders bevorzugt 60 -80 MU aufweist, wobei der Gelgehalt kleiner als 1 Gew.-% beträgt.

15. Hochmolekulares Neodym-katalysiertes Polybutadien erhältlich nach einem der vorgenannten Ansprüche.

5 16. Hochmolekulares Neodym-katalysiertes Polybutadien nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polybutadien einen Modifizierungskoeffizienten von 1,3 bis 2,5, bevorzugt von 1,4 bis 2,1, aufweist, wobei zunächst der Mooney-Stress-Relaxation nach Schritt 2 (MSR (2)) und nach Schritt 3 (MSR (3)) gemäß ASTM D 1466-00 gemessen wird und der daraus gebildete Quotient aus MSR (2) /MSR (3) den Modifizierungskoeffizienten
10 ergibt.

17. Hochmolekulares Neodym-katalysiertes Polybutadien nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polybutadien Carbonsäure, Fettsäure und/oder Fettsäureester aufweist.

15 18. Hochmolekulares Neodym-katalysiertes Polybutadien nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Polybutadien natürliche oder modifizierte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte pflanzliche oder tierische Fettsäureester, insbesondere epoxydiertes Sojabohnenöl aufweist.

20 19. Hochmolekularem Neodym-katalysiertem Polybutadien nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polybutadien Versaticsäure, Octansäure, iso-Octansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure aufweist.

20. Kautschukmischungen enthaltend ein Polybutadien gemäß Anspruch 15.

21. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 20 zur Herstellung von Formkörpern aller Art, bevorzugt Reifenbauteile oder Golfbälle.

25 22. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 20 für die Schlagzähmodifikation von Thermoplasten.