

Cold Flow reduzierte Polymere mit gutem Verarbeitungsverhalten

Die Erfindung betrifft Cold Flow reduzierte, endgruppenfunktionalisierte Polymere mit gutem Verarbeitungsverhalten, deren Herstellung und Verwendung.

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

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

Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuke, besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen unter anderem in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glasübergangstemperatur und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Nassrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. Wesentliche Beiträge zur Energiedissipation und somit zum Rollwiderstand in Reifenlaufflächen resultieren aus freien Polymerkettenenden und aus dem reversiblen Auf- und Abbau des

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

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

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

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

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

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

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

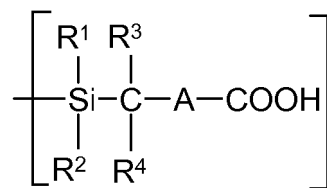
Diese Silane weisen in der Regel funktionelle Gruppen auf, die direkt an das Si-Atom gebunden sind oder über einen Spacer mit Si verbunden sind und die mit der Oberfläche des Silikafüllstoffes in der Kautschukmischung wechselwirken können. Bei diesen
25 funktionellen Gruppen handelt es sich in der Regel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

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

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

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

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



(I)

10

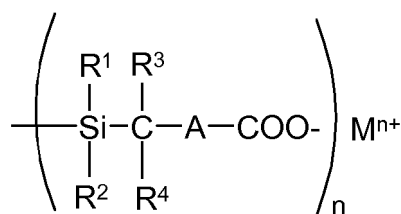
aufweisen, wobei

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

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

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

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



(II)

wobei

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

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

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

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

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

Bevorzugte Polymere zur Herstellung der erfindungsgemäßen endgruppenfunktionalisierten Polymere sind Dienpolymere und durch Copolymerisation von Dienen mit vinylaromatischen Monomeren erhältliche Dien-Copolymere.

Als Diene sind 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1,3-butadien und/oder 1,3-Hexadien bevorzugt. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und/oder Isopren eingesetzt.

Als vinylaromatische Comonomere können z. B. Styrol, o-, m- und/oder p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol und/oder Divinylnaphthalin verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Die Herstellung dieser Polymere erfolgt bevorzugt durch anionische Lösungspolymerisation oder durch Polymerisation mittels Koordinationskatalysatoren. Unter Koordinationskatalysatoren sind in diesem Zusammenhang Ziegler-Natta-Katalysatoren oder monometallische Katalysatorsysteme zu verstehen. Bevorzugte Koordinationskatalysatoren sind solche auf Basis Ni, Co, Ti, Zr, Nd, V, Cr, Mo, W oder Fe.

Initiatoren für die anionische Lösungspolymerisation sind solche auf Alkali- oder Erdalkalimetallbasis, wie beispielsweise Methyllithium, Ethyllithium, Isopropyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, Pentyllithium, n-Hexyllithium, Cyclohexyllithium, Octyllithium,

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

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

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

Die Herstellung der bevorzugten Dienhomo- und Diencopolymere findet vorzugsweise in einem Lösungsmittel statt. Als Lösungsmittel für die Polymerisation werden vorzugsweise inerte aprotische Lösungsmittel, wie beispielsweise paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie isomere Butane, Pentane, Hexane, Heptane, Octane, Decane, Cyclopentan,

Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan oder 1,4-Dimethylcyclohexan oder Alkene wie 1-Buten oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Diethylbenzol oder Propylbenzol eingesetzt. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Bevorzugt sind Cyclohexan, Methylcyclopentan und n-Hexan. Ebenfalls möglich ist die Abmischung mit polaren Lösungsmitteln.

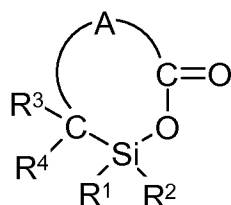
Die Menge an Lösungsmittel liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise im Bereich von 100 bis 1000 g, bevorzugt im Bereich von 200 bis 700 g, bezogen auf 100 g der gesamten Menge an eingesetztem Monomer. Es ist aber auch möglich, die eingesetzten Monomere in Abwesenheit von Lösungsmitteln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

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

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

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

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



(III)

wobei

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

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

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

wobei bevorzugt,

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

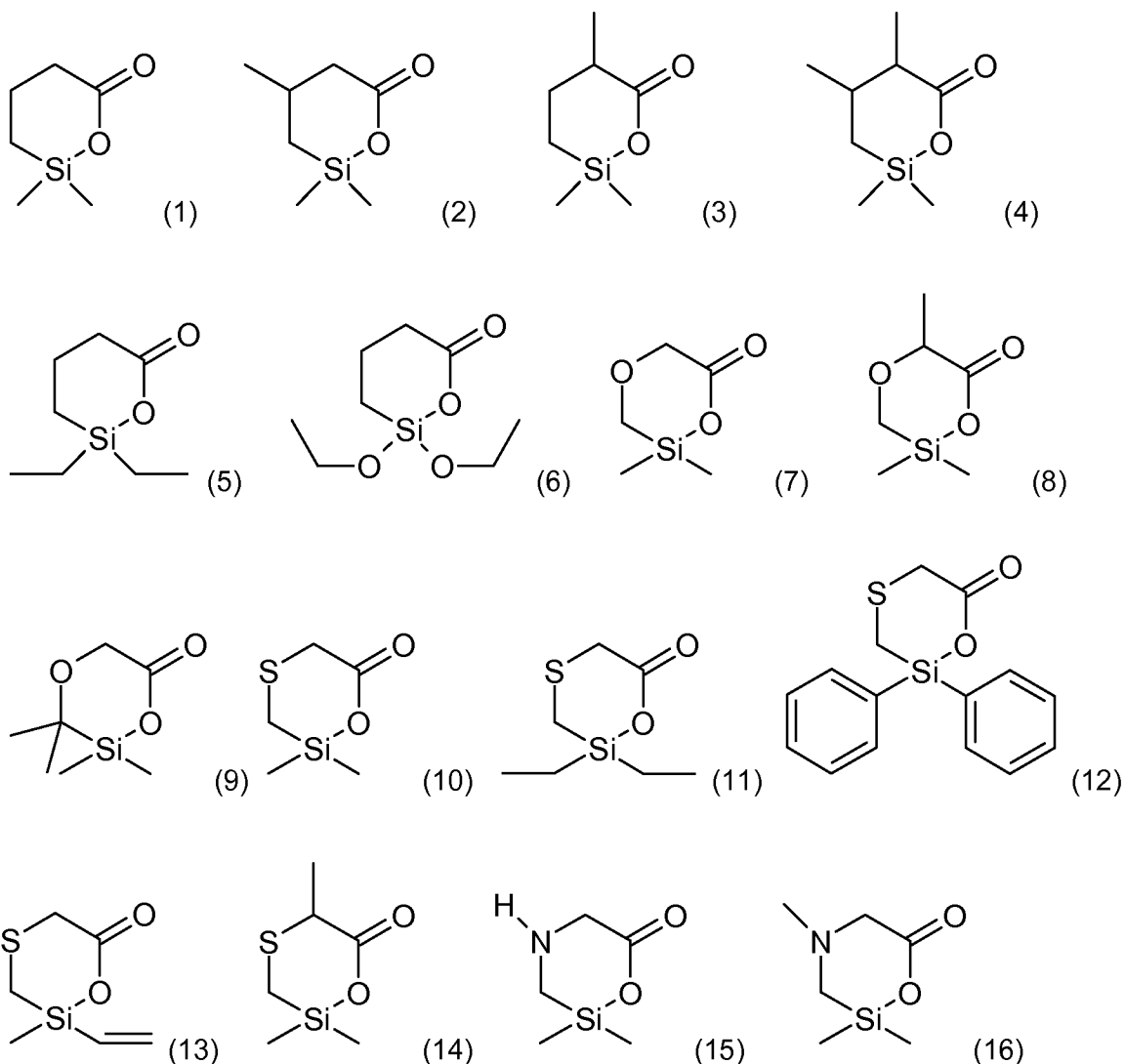
R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und ein H, (C_1-C_{24}) -Alkyl-, (C_3-C_{24}) -Cycloalkyl-, (C_6-C_{24}) -Aryl-, (C_6-C_{24}) -Alkaryl- oder (C_6-C_{24}) -Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können.

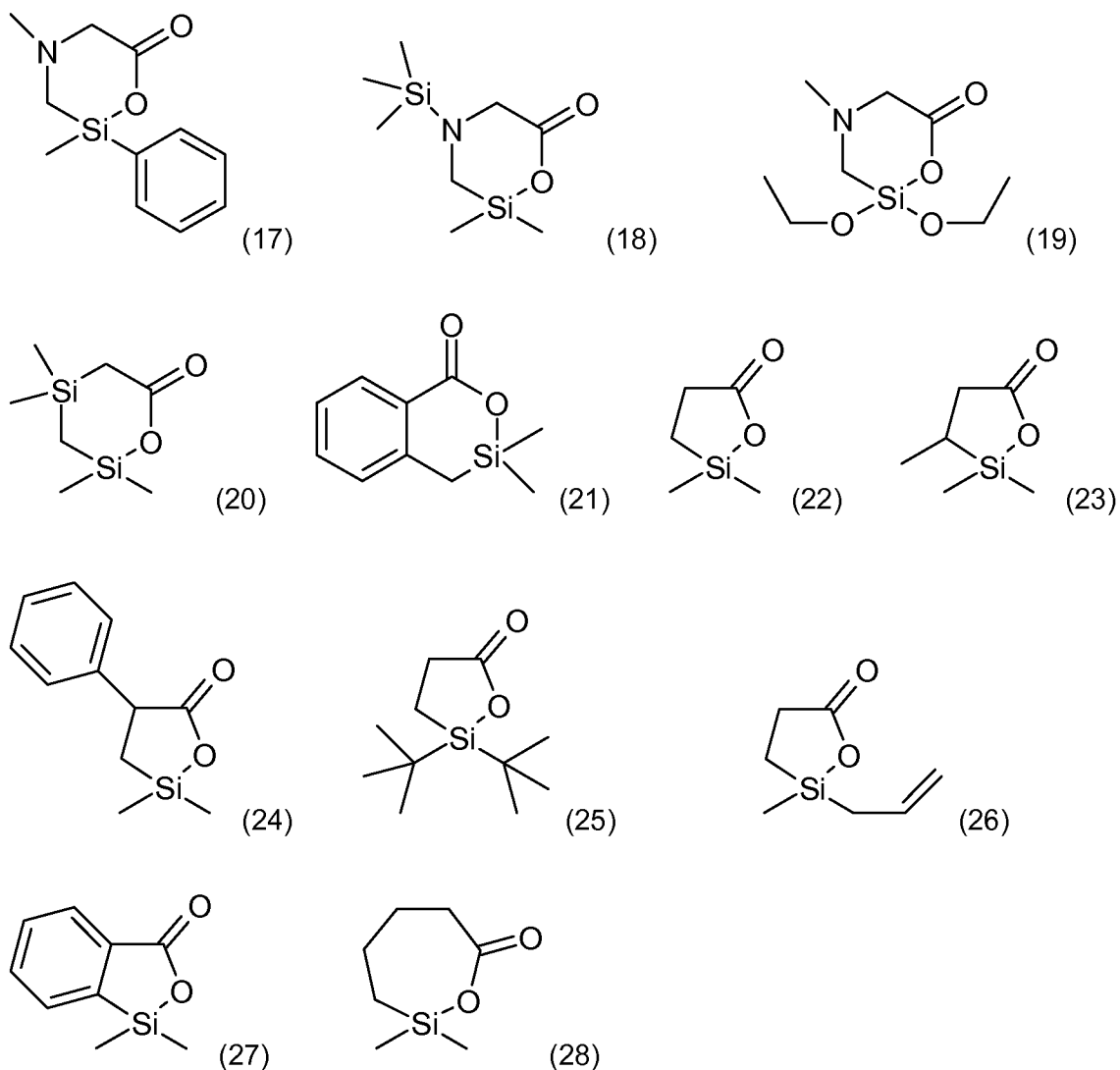
Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind:

2,2-Dimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (1), 2,2,4-Trimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (2), 2,2,5-Trimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (3), 2,2,4,5-Tetramethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (4), 2,2-Diethyl-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (5), 2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclohexan-6-on (6), 2,2-Dimethyl-1,4-dioxa-2-silacyclohexan-6-on (7), 2,2,5-Trimethyl-1,4-dioxa-2-silacyclohexan-6-on (8), 2,2,3,3-Tetramethyl-1,4-dioxa-2-

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

15





5

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

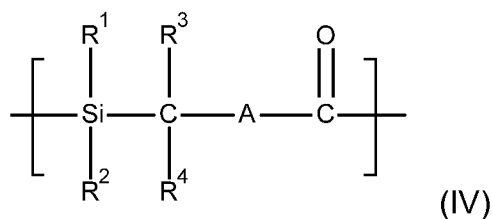
10

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

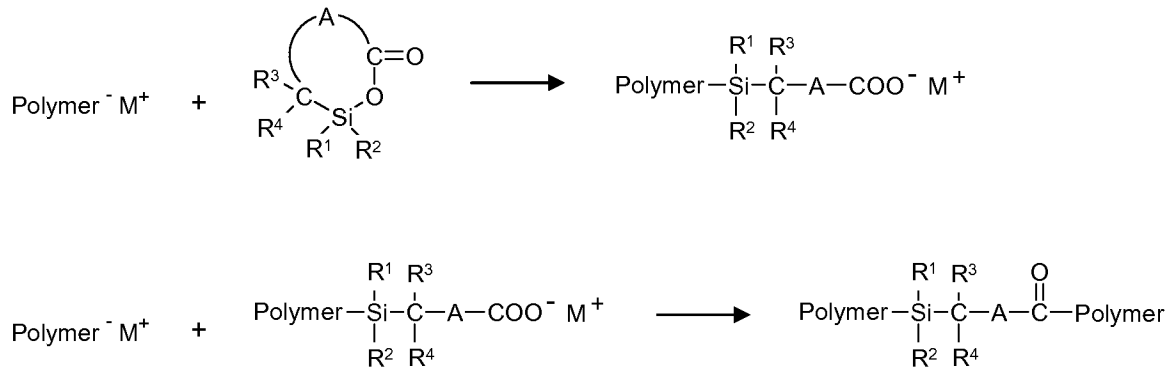
15

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

Bei Umsetzung von Polymeren, die sehr reaktive nucleophile Polymerkettenenden aufweisen mit Silalactonen der Formel (III) kann die Anbindung der Polymerketten nicht nur am Si-Atom des Funktionalisierungsreagenzes erfolgen, sondern es kann zusätzlich eine Anbindung am Carbonyl-C-Atom auftreten. Dies führt zu einer linearen Kopplung der Polymerketten die keine funktionellen Endgruppen nach Formel (I) oder (II) aufweisen. Diese Kopplungsprodukte werden im Rahmen der Anmeldung als „Dimere“ bezeichnet. Ein Beispiel einer linearen Kopplung der Polymerketten ist in Schema 1 dargestellt, wobei in Abhängigkeit von der Ringöffnung des Silalactones auch weitere Dimere entstehen können. Allen entstehenden Dimeren ist gemein, dass sie ein oder mehrere Strukturelemente, abgeleitet von Silalactonen der Formel (III) aufweisen, bevorzugt ein Strukturelement der Formel (IV).



Bei Herstellung der Polymere entsteht bei Zugabe des Funktionalisierungsreagenzes eine Polymermischung, enthaltend endgruppenfunktionalisiertes Polymer und Dimer, enthaltend ein oder mehrere Strukturelemente abgeleitet von Silalactonen der Formel (III). Polymere mit sehr reaktiven nucleophilen Polymerkettenenden sind beispielsweise Dienhomo- und Diencopolymere, die mittels anionischer Polymerisation oder mit Koordinationskatalysatoren hergestellt werden.



Polymer⁻ : Polymerkette mit reaktivem Kettenende

M⁺ : Gegenion, z.B. Li⁺

Schema 1

Der Gehalt an Dimer in der Polymermischung liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polymer. Derartige Kopplungsreaktionen können in manchen Fällen erwünscht sein, um die Polydispersität zu erhöhen und auf diese Weise rheologische Eigenschaften der Polymermischungen wie Mooney-Viskosität, Cold Flow und Verarbeitungsverhalten zu beeinflussen.

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

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

Die Menge dieser Verbindungen kann so gewählt werden, dass alle reaktiven Polymerkettenenden mit Silalactonen der Formel (III) reagieren, oder es kann ein Unterschuss dieser Verbindungen eingesetzt werden. Die eingesetzten Mengen der Verbindungen der Formel (III) können einen weiten Bereich abdecken. Die bevorzugten Mengen liegen in einem Bereich von 0,005 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polymer.

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

Nach erfolgter Zugabe von Silalactonen der Formel (III) und gegebenenfalls von Kopplungsreagenzien werden vor oder während der Aufarbeitung der erfindungsgemäßen silanhaltigen carboxylatterminierten Polymere bevorzugt die üblichen Alterungsschutzmittel, wie sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Phosphite, Thioether, zugesetzt. Weiterhin können die üblichen, für Dienkautschuke verwendeten Strecköle, wie DAE (Distillate Aromatic Extract)-, TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract)-, MES (Mild Extraction Solvates)-, RAE (Residual Aromatic Extract)-, TRAE (Treated Residual Aromatic Extract)-, naphthenische und schwere naphthenische Öle zugegeben werden. Auch die Zugabe von Füllstoffen, wie Ruß und Kieselsäure, Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln ist möglich.

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

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

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

Zusätzliche Kautschuke sind beispielsweise Naturkautschuk sowie Synthesekautschuke. Sofern vorhanden, liegt deren Menge üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 95 Gew.-%,

bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymermenge in der Mischung. Die Menge an zusätzlich zugegebenen Kautschuken richtet sich wieder nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Mischungen. Beispiele für solche Syntheskautschuke sind BR (Polybutadien), Acrylsäure-Alkylester-Copolymere, IR (Polyisopren), E-SBR (Styrol-Butadien-Copolymerisate hergestellt durch Emulsionspolymerisation), S-SBR (Styrol-Butadien-Copolymerisate hergestellt durch Lösungspolymerisation), IIR (Isobutylen-Isopren-Copolymerisate), NBR (Butadien-Acrylnitril-Copolymere), HNBR (teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymerisate) sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, E-SBR sowie S-SBR mit einer Glasatemperatur oberhalb von -60°C , Polybutadienkautschuk mit hohem cis-Gehalt ($> 90\%$), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wurde, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von bis zu 80 % sowie deren Mischungen von Interesse.

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

Zu erwähnen sind beispielhaft:

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt beispielsweise durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5-1.000, vorzugsweise 20-400 m^2/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10-400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-Oxiden vorliegen;
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20-400 m^2/g und Primärteilchendurchmessern von 10-400 nm;
- natürliche Silikate, wie Kaolin, Montmorillonit und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren;
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglasskugeln;
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;
- Metallhydroxide, wie beispielsweise Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
- Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat;

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, dem Channel-, Furnace-, Gasruß-, Thermal-, Acetylenruß- oder Lichtbogenverfahren hergestellte Ruße und besitzen BET-Oberflächen von 9 – 200 m²/g, beispielsweise SAF-, ISAF-LS-, ISAF-HM-, ISAF-LM-, ISAF-HS-, CF-, SCF-, HAF-LS-, HAF-, HAF-HS-, FF-HS-, 5 SPF-, XCF-, FEF-LS-, FEF-, FEF-HS-, GPF-HS-, GPF-, APF-, SRF-LS-, SRF-LM-, SRF-HS-, SRF-HM- und MT-Ruße bzw. nach ASTM N 110-, N 219-, N 220-, N 231-, N 234-, N 242-, N 294-, N 326-, N 327-, N 330-, N 332-, N 339-, N 347-, N 351-, N 356-, N 358-, N 375-, N 472-, N 539-, N 550-, N 568-, N 650-, N 660-, N 754-, N 762-, N 765-, N 774-, N 787- und N 990-Ruße.
- 10 - Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis von BR, E-SBR und/oder Polychloropren mit Teilchengrößen von 5 bis 1.000 nm.

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

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukzusammensetzungen als 15 Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,01:1 bis 50:1 bevorzugt 0,05:1 bis 20:1 liegt.

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

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Kautschukzusammensetzungen noch Kautschukhilfsmittel, die beispielsweise die Verarbeitungseigenschaften der Kautschukzusammensetzungen verbessern, der Vernetzung der Kautschukzusammensetzungen dienen, die physikalischen Eigenschaften 25 der aus den erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern, die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff verbessern oder zur Anbindung des Kautschuks an den Füllstoff dienen.

Kautschukhilfsmittel sind beispielsweise Vernetzeragentien, wie beispielsweise Schwefel oder Schwefel liefernde Verbindungen, sowie Reaktionsbeschleuniger, 30 Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Silane, Verzögerer, Metalloxide, Strecköle, wie beispielsweise DAE (Distillate Aromatic Extract)-, TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract)-, MES (Mild Extraction Solvates)-, RAE (Residual Aromatic Extract)-, TRAE

(Treated Residual Aromatic Extract)-, naphthenische und schwere naphthenische Öle sowie Aktivatoren.

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

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

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

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

Die erfindungsgemäßen Polymere bzw. deren Kautschukmischungen kombinieren niedrigen Cold Flow, gute dynamische Eigenschaften und gutes Verarbeitungsverhalten.

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

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

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

Beispiele

Beispiel 1a: Synthese von nicht funktionalisiertem Styrol-Butadien-Copolymer (Vergleichsbeispiel)

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

Beispiel 1b: Synthese von carboxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit Silalacton (erfindungsgemäß)

Es wurde wie in Beispiel 1a verfahren. An Stelle des Cetylalkohols wurde jedoch eine zu Butyllithium äquimolare Menge an 2,2-Dimethyl-1-oxa-4-thia-2-silacyclohexan-6-on (als Lösung in Toluol) zugegeben und der Reaktorinhalt anschließend für weitere 20 Minuten auf 60°C erwärmt.

Beispiel 1c: Synthese von carboxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer mit tertiärer Aminogruppe am Kettenanfang durch Umsetzung mit Silalacton (erfindungsgemäß)

Es wurde wie in Beispiel 1b verfahren. Vor Zugabe des Butyllithiums wurde jedoch eine zu Butyllithium äquimolare Menge an Pyrrolidin zugegeben.

Beispiel 1d: Synthese von hydroxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit Caprolacton (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 1b verfahren. An Stelle des Silalactons wurde jedoch eine zu Butyllithium äquimolare Menge an ϵ -Caprolacton zugegeben.

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

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

Die Polymereigenschaften der Styrol-Butadien-Copolymere aus den Beispielen 1a-e sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiele 2a-e: Kautschukzusammensetzungen

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

Beispiel 3a-e: Extrusionsprofile

- 10 Zur Beurteilung des Verarbeitungsverhaltens der Kautschukzusammensetzungen der Beispiele 2a-e wurden mittels eines Laborextruders bei 120°C Extrusionsprofile (Garvey-Profile) erstellt (Brabender-Extruder PV 301 (16 mm), Düsendurchmesser 14,5 mm, Mundstück S08, Schneckendrehzahl 50 Umdrehungen pro Minute). Diese Garvey-Profile sind im Anhang, Abbildungen I/3a-e, dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Styrol-Butadien-Copolymere der Beispiele 1a-e

SSBR aus Bsp.	Funktionalisierungs- reagenz	Vinyl-Gehalt a) [Gew.-%]	Styrol-Gehalt a) [Gew.-%]	T _g ^{b)} [°C]	M _p 1 ^{c)} [kg/mol]	M _p 2 ^{c)} [kg/mol]	Kopplungs- grad ^{c)} [%]	ML1+4 ^{d)} [ME]	Cold Flow ^{e)} [mg/min]
1a (Vergleich)	-	51,5	20,9	-23	280	-	0	42	21
1b (erfindungsgemäß)	Silalacton	50,8	21,8	-23	298	620	44	84	2
1c (erfindungsgemäß)	Silalacton	50,9	20,4	-24	283	449	38	78	2
1d (Vergleich)	Caprolacton	51,8	22,3	-20	264	560	28	56	8
1e (Vergleich)	1-Oxa-2- silacyclohexan	50,9	21,5	-23	256	-	0	37	25

a) Bestimmung des Vinyl- und Styrolgehalts mittels FTIR

b) Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC

c) Bestimmung der Peak-Molekulargewichte M_p1 und M_p2 sowie des Kopplungsgrades mittels GPC (PS-Kalibrierung)

d) Bestimmung der Mooney-Viskosität bei 100°C

e) Bestimmung des Cold Flow bei 50°C

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

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

Beispiele 4a-e: Vulkanisateigenschaften

Die Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen der Beispiele 2a-e nach Tabelle 2 wurden 20 Minuten bei 160°C vulkanisiert. Die Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate sind in Tabelle 3 als Beispiele 4a-e aufgeführt. Die Vulkanisateigenschaften der vulkanisierten Probe aus Vergleichsbeispiel 4a mit dem nicht funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymer sind mit dem Index 100 versehen. Alle Werte größer als 100 in Tabelle 3 bedeuten eine entsprechende prozentuale Verbesserung der jeweiligen Prüfeigenschaft.

Tabelle 3: Vulkanisateigenschaften

	Vergleichs- beispiel 4a	Erfindungs- gemäßes Beispiel 4b	Erfindungs- gemäßes Beispiel 4c	Vergleichs- beispiel 4d	Vergleichs- beispiel 4e
Styrol-Butadien-Copolymer im Vulkanisat:					
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 1a	X				
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 1b		X			
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 1c			X		
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 1d				X	
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 1e					X
Vulkanisateigenschaften:					
$\tan \delta$ bei 0°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	100	116	118	109	115
$\tan \delta$ bei 60°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	100	113	131	109	117
$\tan \delta$ -Maximum (MTS-Amplitudensweep bei 1 Hz, 60°C)	100	115	122	110	117
ΔG^* (G^* @0.5% - G^* @15% aus MTS-Amplitudensweep) [MPa]	100	134	167	116	189
Rückprallelastizität bei 60°C [%]	100	110	109	113	114
Abrieb (DIN 53516) [mm ³]	100	121	116	114	113

Der Cold-Flow-Wert von Kautschuken ist ein Maßstab für das Fließverhalten des Kautschuks während der Lagerung. Garvey-Profile von unvulkanisierten Kautschukmischungen dienen zur Beurteilung des Verarbeitungsverhaltens von Kautschukmischungen. Bei vulkanisierten Reifenlaufflächenmischungen sind die Rückprallelastizität bei 60°C, die dynamische Dämpfung $\tan \delta$ bei 60°C, das $\tan \delta$ -Maximum im Amplitudensweep sowie die Moduldifferenz ΔG^* zwischen niedriger und hoher Dehnung im Amplitudensweep Indikatoren für den Rollwiderstand im Reifen. Die dynamische Dämpfung $\tan \delta$ bei 0°C ist ein Indikator für die Nassrutschfestigkeit des Reifens. Der DIN-Abrieb ist ein Indikator für die Abriebfestigkeit der Reifenlauffläche.

Wie die Abbildungen I/3a-e verdeutlichen, zeigen alle Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen 2a-e gutes Verarbeitungsverhalten (glatte Garvey-Profile 3a-e). Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, zeichnen sich jedoch nur die erfindungsgemäßen Polymere der Beispiele 1b und 1c durch sehr niedrige Cold-Flow-Werte aus. Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die vulkanisierten Reifenlaufflächenmischungen 4b und 4c, die die erfindungsgemäßen Polymere 1b und 1c enthalten sowie die vulkanisierte Reifenlaufflächenmischung 4e, die das Vergleichspolymer 1e enthält zudem besonders vorteilhafte Prüfwerte für den Rollwiderstand, das Nassrutschverhalten und die Abriebbeständigkeit aufweisen.

Beispiel 5a: Synthese von nicht funktionalisiertem Styrol-Butadien-Copolymer (Vergleichsbeispiel)

Ein inertisierter 20L-Reaktor wurde mit 8,5 kg Hexan, 1185 g 1,3-Butadien, 315 g Styrol, 8,6 mmol 2,2-Bis(2-tetrahydrofuryl)propan sowie 9,5 mmol Butyllithium befüllt und der Inhalt auf 60°C erwärmt. Es wurde unter Rühren 25 Minuten bei 60°C polymerisiert. Anschließend wurden 9,5 mmol Cetylalkohol zum Abstoppen der anionischen Polymerkettenden zugesetzt, die Kautschuklösung abgelassen, durch Zugabe von 3 g Irganox® 1520 (2,4-Bis(octylthiomethyl)-6-methylphenol) stabilisiert und das Lösungsmittel durch Strippen mit Wasserdampf entfernt. Die Kautschukkrümel wurden bei 65°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 5b: Synthese von carboxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit Silalacton (erfindungsgemäß)

Es wurde wie in Beispiel 1b verfahren.

Beispiel 5c: Synthese von hydroxyterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit Caprolacton (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 1d verfahren. Es wurden jedoch 10 mmol Butyllithium und eine äquimolare Menge an ϵ -Caprolacton eingesetzt.

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

Es wurde wie in Beispiel 1e verfahren. Es wurden jedoch 9,5 mmol Butyllithium und eine äquimolare Menge an 2,2,4-Trimethyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexan eingesetzt.

10 Beispiel 5e: Synthese von silanolterminiertem Styrol-Butadien-Copolymer durch Umsetzung mit Hexamethylcyclotrisiloxan (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 5d verfahren. An Stelle des 2,2,4-Trimethyl-1-oxa-4-aza-2-silacyclohexans wurde jedoch eine zu Butyllithium äquimolare Menge an Hexamethylcyclotrisiloxan eingesetzt.

15 Die Polymereigenschaften der Styrol-Butadien-Copolymere der Beispiele 5a-e sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 6a-e: Kautschukzusammensetzungen

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

Beispiel 7a-e: Extrusionsprofile

25 Zur Beurteilung des Verarbeitungsverhaltens der Kautschukzusammensetzungen der Beispiele 6a-e wurden wie zuvor beschrieben mittels eines Laborextruders bei 120°C Extrusionsprofile (Garvey-Profile) erstellt. Diese Garvey-Profile sind im Anhang, Abbildungen I/7a-e, dargestellt.

Tabelle 4: Eigenschaften der Styrol-Butadien-Copolymere der Beispiele 5a-d

SSBR aus Bsp.	Funktionalisierungs- reagenz	Vinyl-Gehalt a) [Gew.-%]	Styrol-Gehalt a) [Gew.-%]	T _g ^{b)} [°C]	M _{p1} ^{c)} [kg/mol]	M _{p2} ^{c)} [kg/mol]	Kopplungs- grad ^{c)} [%]	ML1+4 ^{d)} [ME]	Cold Flow ^{e)} [mg/min]
5a (Vergleich)	-	50,1	20,0	-26	397	-	0	78	9
5b (erfindungsgemäß)	Silalacton	50,7	21,2	-22	260	534	61	88	0
5c (Vergleich)	Caprolacton	50,4	21,9	-22	366	791	27	87	2
5d (Vergleich)	1-Oxa-2-silacyclohexan	50,1	20,8	-25	364	-	0	81	6
5e (Vergleich)	Hexamethylcyclotrisiloxan	51,6	21,7	-21	368	-	0	80	6

- a) Bestimmung des Vinyl- und Styrolgehalts mittels FTIR
b) Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC
c) Bestimmung der Peak-Molekulargewichte M_{p1} und M_{p2} sowie des Kopplungsgrades mittels GPC (PS-Kalibrierung)
d) Bestimmung der Mooney-Viskosität bei 100°C
e) Bestimmung des Cold Flow bei 50°C

Tabelle 5: Bestandteile der Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen (Angaben in phr: Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk)

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

Beispiele 8a-d: Vulkanisateigenschaften

Die Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen der Beispiele 6a-e nach Tabelle 5 wurden 20 Minuten bei 160°C vulkanisiert. Die Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate sind in Tabelle 6 als Beispiele 8a-e aufgeführt. Die Vulkanisateigenschaften der vulkanisierten Probe aus Vergleichsbeispiel 6a mit dem nicht funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymer sind mit dem Index 100 versehen. Alle Werte größer als 100 in Tabelle 6 bedeuten eine entsprechende prozentuale Verbesserung der jeweiligen Prüfeigenschaft.

Tabelle 6: Vulkanisateigenschaften

	Vergleichs- beispiel 8a	Erfindungs- gemäßes Beispiel 8b	Vergleichs- beispiel 8c	Vergleichs- beispiel 8d	Vergleichs- beispiel 8e
Styrol-Butadien-Copolymer im Vulkanisat:					
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 5a	X				
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 5b		X			
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 5c			X		
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 5d				X	
Styrol-Butadien-Copolymer aus Beispiel 5e					X
Vulkanisateigenschaften:					
tan δ bei 0°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	100	120	109	102	111
tan δ bei 60°C (dynamische Dämpfung bei 10 Hz)	100	113	115	122	112
tan δ -Maximum (MTS-Amplitudensweep bei 1 Hz, 60°C)	100	108	100	110	112
ΔG^* (G^* @0.5% - G^* @15% aus MTS-Amplitudensweep) [MPa]	100	125	107	150	136
Rückprallelastizität bei 60°C [%]	100	107	110	109	105
Abrieb (DIN 53516) [mm ³]	100	117	103	120	110

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, zeichnen sich alle Polymere der Beispiele 5a-e durch niedrige Cold-Flow-Werte aus. Wie die Abbildungen 1/7a-e verdeutlichen, zeigen die Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen 6a, 6b und 6c, die die Polymere der Beispiele 5a (Vergleich), 5b (erfindungsgemäß) und 5c (Vergleich) enthalten, gutes
5 Verarbeitungsverhalten (glatte Garvey-Profile 7a, 7b, 7c). Die Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen 6d und 6e, die die Vergleichspolymere 5d und 5e enthalten, besitzen dagegen ein schlechteres Verarbeitungsverhalten (raue Garvey-Profile 7d, 7e). Aus Tabelle 6 geht hervor, dass die vulkanisierte Reifenlaufflächenmischung 8b, die das erfindungsgemäße Polymer 5b enthält sowie die vulkanisierten Reifenlauf-
10 flächenmischungen 8d und 8e mit den Vergleichspolymeren 5d und 5e besonders vorteilhafte Prüfwerte für den Rollwiderstand, das Nassrutschverhalten und die Abriebbeständigkeit aufweisen.

Die Beispiele machen deutlich, dass sich nur mit den erfindungsgemäßen Polymeren niedrige Cold-Flow-Werte, gutes Verarbeitungsverhalten der entsprechenden
15 Reifenlaufflächenzusammensetzungen und gute Reifenlaufflächeneigenschaften der entsprechenden Vulkanisate kombinieren lassen.

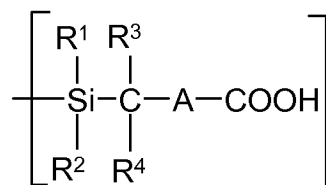
Die erfindungsgemäßen Polymere 1b und 1c in der Versuchsreihe 1a-e weisen deutlich höhere ML-Werte gegenüber den Vergleichspolymeren dieser Reihe auf.

Auch die Vergleichspolymere der Versuchsreihe 5a, 5c, 5d und 5e weisen hohe ML-Werte und somit niedrige Cold Flow-Werte auf. Kautschukmischungen mit diesen
20 Vergleichspolymeren der Versuchsreihe 5a-e zeigen jedoch schlechtere dynamische Eigenschaften (5a, 5c) oder schlechtes Verarbeitungsverhalten (5d, 5e). Somit kombinieren nur die erfindungsgemäßen Polymere bzw. deren Kautschukmischungen niedrigen Cold Flow, gute dynamische Eigenschaften und gutes Verarbeitungsverhalten.

Die Extrusionsprofile 3a-e und 7a-e der Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen 2a-e und 6a-e sind aus Fig. 1 ersichtlich.

Patentansprüche

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



(I)

5

aufweisen, wobei

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

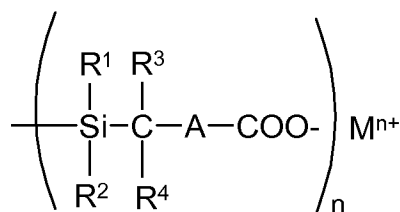
10

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

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

15

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



(II)

vorliegen, wobei

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder

20

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

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

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

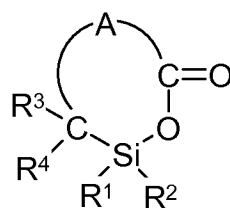
n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

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

3. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren um Dienpolymere, bevorzugt Polybutadien oder Polyisopren, oder durch Copolymerisation von Dienen mit vinylaromatischen Monomeren erhältliche Dien-Copolymere, bevorzugt Butadien-Isopren-Copolymer, ein Butadien-Styrol-Copolymer, ein Isopren-Styrol-Copolymer oder ein Butadien-Isopren-Styrol-Terpolymer handelt.

4. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Umsetzung reaktiver Polymerkettenenden mit einem oder mehreren Funktionalisierungsreagenzien in Form von Silalactonen erhältlich ist.

5. Endgruppenfunktionalisierte Polymere nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Silalactonen um Verbindungen der Formel (III)



(III)

handelt, wobei

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Cycloalkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkaryl-, Alkaryloxy-, Aralkyl- oder

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

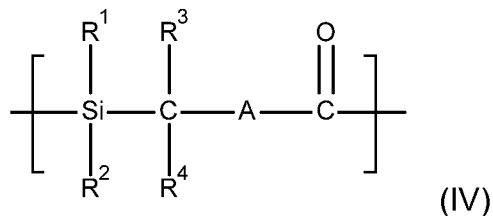
R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und ein H, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, die ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt O, N, S oder Si enthalten können,

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

6. Polymermischung enthaltend

a) endgruppenfunktionalisierte Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5 sowie

b) Dimere mit einem oder mehreren Strukturelementen abgeleitet von Silalactonen der Formel (III), bevorzugt mit einem Strukturelement der Formel (IV).



7. Polymermischungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere mittlere Molgewichte (Zahlenmittel, M_n) von 10.000 bis 2.000.000 g/mol, bevorzugt von 100.000 bis 1.000.000 g/mol aufweisen.

8. Polymermischungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere Glasübergangstemperaturen von -110°C bis $+20^\circ\text{C}$, bevorzugt -110°C bis 0°C aufweisen.

9. Verwendung von Silalactonen als Funktionalisierungsreagenzien zur Herstellung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

10. Verfahren zur Herstellung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Silalactone in stöchiometrischen Mengen, in einem Überschuss oder einem

Unterschuss zu Polymeren, insbesondere nach Abschluss der Polymerisation, mit reaktiven Polymerkettenenden zugegeben werden.

- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Funktionalisierungsreagenzien von 0,005 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polymer, beträgt.
12. Verwendung von Polymermischungen nach einem der Ansprüche 6 bis 8 zur Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen.
13. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzungen enthaltend
 - a) Polymermischungen nach einem der Ansprüche 6 bis 8 sowie
 - 10 b) Alterungsschutzmittel, Öle, Füllstoffe, Kautschuke und/oder weitere Kautschukhilfsmittel aufweisen.
14. Verwendung der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzungen nach Anspruch 13 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Kabelmäntel, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Schuhsohlen, Dichtungsringen,
15 Dämpfungselementen oder Reifen, insbesondere Reifenlaufflächen.
15. Formkörper, insbesondere Reifen, erhältlich nach Anspruch 14.