



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 236/04  
C 08 F 291/02  
C 08 F 212/14  
C 08 F 246/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5



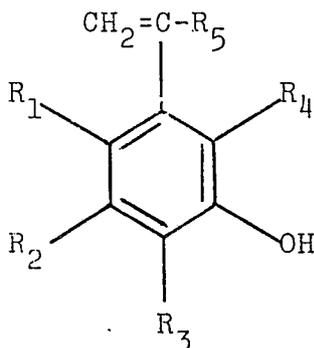
617 445

⑳ Gesuchsnummer: 15964/74	㉓ Inhaber: Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka (JP)
㉑ Anmeldungsdatum: 02.12.1974	
㉔ Priorität(en): 22.03.1974 JP 49-32766	㉗ Erfinder: Shuichi Kanagawa, Osaka (JP) Tamotsu Miki, Ichihara-shi (JP)
㉕ Patent erteilt: 30.05.1980	
㉘ Patentschrift veröffentlicht: 30.05.1980	㉙ Vertreter: A. Braun, Basel

⑤④ Verfahren zur Herstellung von neuen modifizierten Elastomeren.

⑤⑦ Die Elastomeren weisen zur Vernetzung einsetzbare phenolische Hydroxylgruppen an Seitengruppen auf und werden durch Copolymerisation bzw. Pfropfpolymerisation der folgenden Bestandteile hergestellt:

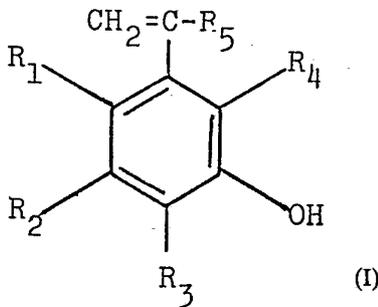
- (a) mindestens ein Monomer, das aus konjugierten Dienen und einfach äthylenisch ungesättigten Monomeren gewählt ist; oder
- (b) ein Elastomer, das durch Polymerisation mindestens eines der unter (a) definierten Monomeren hergestellt ist; und
- (c) mindestens ein phenolisches Monomer der Formel:



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen und R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen modifizierten Elastomeren, die phenolische Hydroxylgruppen an Seitengruppen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) mindestens ein Monomer, das aus konjugierten Dienen und einfach äthylenisch ungesättigten Monomeren gewählt ist, oder (b) ein Elastomer, das durch Polymerisation mindestens eines der oben definierten Monomeren hergestellt ist, mit (c) mindestens einem phenolischen Monomeren der Formel:



worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$ , die gleich oder verschieden sind, jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeuten und  $R_5$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet, copolymerisiert bzw. pfpolymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Monomer (a) mit mindestens einem phenolischen Monomeren der Formel I copolymerisiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Elastomer (b) mit mindestens einem phenolischen Monomer der Formel I pfpolymerisiert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als phenolisches Monomer bzw. phenolische Monomeren mindestens eine der folgenden Verbindungen verwendet:

m-Hydroxystyrol, m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-methylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-dimethylstyrol, 3-Hydroxy-4-isopropylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-diisopropylstyrol, 3-Hydroxy-4-tert.-butylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butylstyrol, 3-Hydroxy-4-methyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-dimethyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-isopropyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-diisopropyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-tert.-butyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-nonylstyrol und 3-Hydroxy-4-nonyl- $\alpha$ -methylstyrol.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des oder der phenolischen Monomeren der Formel I 0,5 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Monomeren (a) bzw. des Elastomeren (b) beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer (a) mindestens ein konjugiertes Dien, das aus Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien und Chloropren gewählt ist, verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer (a) mindestens ein einfach äthylenisch ungesättigtes Monomer, das aus ungesättigten Nitrilen, aromatischen Monovinylkohlenwasserstoffen, ungesättigten Carbonsäuren und ihren Estern, Vinylestern und Monoolefinen gewählt ist, verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer (a) mindestens ein einfach äthylenisch ungesättigtes Monomer, das aus Acrylnitril, Styrol, Acrylsäure, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Äthylen, Propylen und Isobuten gewählt ist, verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elastomer (b) einen Polybutadienkau-

tschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Styrolkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Butylkautschuk, Chloroprenkautschuk, Äthylen-Vinylacetat-Kautschuk, Äthylen-Propylen-Kautschuk-lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuk, cis-Polybutadien-kautschuk oder Polyisoprenkautschuk verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Copolymerisation radikalisch oder kationisch ausführt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die radikalische Copolymerisation als Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators bei einer Temperatur von 0 bis 100° C ausführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die Polymerisationsinitiator(en) aus Hydroperoxyden, Persäuren und ihren Estern, Peroxyden und Azoverbindungen ausgewählt.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die kationische Copolymerisation als Lösungs- oder Massepolymerisation in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators bei einer Temperatur von -100 bis +20° C ausführt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisationsinitiator einen Friedel-Crafts-Metallhalogenidkatalysator verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pfpolymerisation als Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart oder Abwesenheit mindestens eines Polymerisationsinitiators bei einer Temperatur von 40 bis 200° C ausführt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die Polymerisationsinitiator(en) aus Hydroperoxyden, Persäuren und ihren Estern Peroxyden und Azoverbindungen auswählt.

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von neuen modifizierten Elastomeren, die phenolische Hydroxylgruppen an Seitengruppen aufweisen.

Bekanntlich muss man Elastomere im allgemeinen einer komplizierten Operation, wie z.B. dem Vulkanisieren, unterwerfen, bevor man sie am Ende als Gummiprodukte verwenden kann, wodurch ihre Verwendungsmöglichkeiten und ihre Verarbeitbarkeit beschränkt sind. Um diese komplizierte Operation und die Schwierigkeiten, die beim Vulkanisieren von Elastomeren auftreten, zu vermeiden, versucht man, die Elastomere selbst reaktiv zu gestalten. Die beim Vulkanisieren von Elastomeren auftretenden Schwierigkeiten können stark vermindert werden, indem man spezifische reaktive Reste in die Elastomere selbst einführt, so dass die daraus entstandenen reaktiven Elastomere, die reaktive Reste aufweisen, dank ihrer Reaktivität für verschiedene Zwecke verwendet werden können.

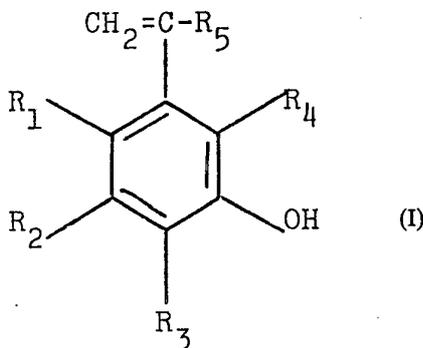
Deshalb war die Entwicklung von modifizierten elastomeren Polymeren erforderlich, denen z.B. durch Verwendung einer phenolischen Verbindung zusätzlich zu den charakteristischen Eigenschaften solcher Polymeren Reaktivität verliehen worden war.

Einige Literaturstellen über die Polymerisation von phenolischen Verbindungen mit einer Doppelbindung in  $\alpha$ -Stellung der Seitenkette besagen, dass die Polymerisation schwierig auszuführen ist, falls man gewöhnliche radikalische Polymerisationskatalysatoren verwendet. Ferner wird in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 15.496/1972 beschrieben, dass man durch Copolymerisation einer phenolischen Verbindung mit einem konjugierten Diolefin in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationskatalysators ein neues phenolisches Copolymer erhalten kann. Bei diesem Verfahren ist es jedoch notwendig, für die Copolymerisation ein organisches Lösungsmittel zu ver-

wenden. Ferner ist bei der Copolymerisation eine sehr komplizierte Operation erforderlich, die darin besteht, dass man das Polymerisationsgemisch zuerst durch Abkühlen verfestigt und darauf wieder auf Raumtemperatur bringt, worauf man bei der erforderlichen Temperatur polymerisiert. Dennoch ist die Ausbeute nicht höher als 20 bis 30%, so dass das Verfahren grosstechnisch nicht angewandt werden kann. Der Grund dieser niedrigen Ausbeute besteht darin, dass die bei der Copolymerisation verwendete phenolische Verbindung als Monomer sehr instabil ist, da diese Verbindung in p-Stellung zu dem Kohlenstoffatom, an das eine Seitenkette mit einer Doppelbindung in  $\alpha$ -Stellung gebunden ist, eine Hydroxylgruppe trägt, so dass sie durch Abgabe eines Wasserstoffradikals oder durch Dimerisation oder Trimerisation leicht in eine stabile Form übergeht, wodurch die gewünschte Copolymerisation erschwert wird oder leicht unerwünschte Homopolymere gebildet werden. Deshalb kann nur ein phenolisches Copolymer ohne die charakteristischen Eigenschaften von Diolefin-Polymeren erhalten werden.

Es wurden nun Untersuchungen ausgeführt, um ein neues modifiziertes Elastomer zu entwickeln, das zusätzlich zu den charakteristischen Eigenschaften von Polymeren Reaktivität zeigt, wobei gefunden wurde, dass ein solches modifiziertes Elastomer durch Verwendung von bestimmten phenolischen Verbindungen, die in m-Stellung zu dem Kohlenstoffatom, an das die Seitenkette gebunden ist, eine Hydroxylgruppe tragen, erhalten werden kann.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist daher dadurch gekennzeichnet, dass man (a) mindestens ein Monomer, das aus konjugierten Diene und einfach äthylenisch ungesättigten Monomeren gewählt ist, oder (b) ein Elastomer, das durch Polymerisation mindestens eines der oben definierten Monomeren hergestellt ist, mit (c) mindestens einem phenolischen Monomeren der Formel:



worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$ , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und  $R_5$  Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, copolymerisiert bzw. pfropfpolymerisiert.

Die phenolischen Monomeren der Formel I sind kationisch oder radikalisch polymerisierbar. Beispiele von Monomeren der Formel I sind:

m-Hydroxystyrol, m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-methylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-dimethylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-diisopropylstyrol, 3-Hydroxy-4-tert.-butylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butylstyrol, 3-Hydroxy-4-methyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-isopropylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-dimethyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-isopropyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-diisopropyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-tert.-butyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Hydroxy-4-nonylstyrol und 3-Hydroxy-4-nonyl- $\alpha$ -methylstyrol. Diese phenolischen Monomeren können entweder einzeln oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Bei der Herstellung der vorliegenden modifizierten Elastomeren können p-Hydroxystyrol, p-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol

und/oder deren Derivate mit kernständigem Alkyl in dem phenolischen Monomeren in einer Menge vorhanden sein, die geringer ist als die des phenolischen Monomeren der Formel I.

Beispiele konjugierter Diene, die mit der Verbindung der Formel I copolymerisiert werden, sind: Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien und Chloropren. Beispiele der einfach äthylenisch ungesättigten Monomeren sind ungesättigte Nitrile, wie z.B. Acrylnitril, aromatische Monovinylkohlenwasserstoffe, wie z.B. Styrol, ungesättigte Carbonsäuren und Ester davon, wie z.B. Acrylsäure und Methacrylsäuremethylester, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat, und Monoolefine, wie z.B. Äthylen, Propylen und Isobuten, die allesamt üblicherweise als grundlegende Monomereinheiten von Elastomeren, die man durch kationische oder radikalische Polymerisation herstellt, verwendet werden. Diese Monomeren kann man entweder einzeln oder in Form eines Gemisches von zwei oder mehreren derselben verwenden.

Als erfindungsgemäss anwendbare Copolymerisationsverfahren kommen z.B. beliebige Verfahren in Frage, die von Kanbara et al. in «Gosei Comu Handbook» (Handbuch über synthetischen Kautschuk), gedruckt von Asakura Shoten in Japan, 1967, beschrieben sind.

So kann die radikalische Copolymerisation als Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators bei einer Temperatur in einem Bereich von  $-10$  bis  $+200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $0$  bis  $100^\circ\text{C}$ , ausgeführt werden. Die kationische Copolymerisation kann als Lösungs- oder Massenpolymerisation in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators bei einer Temperatur im Bereich von  $-100$  bis  $+100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $-100$  bis  $+20^\circ\text{C}$ , ausgeführt werden.

Der für die radikalische Copolymerisation verwendete Polymerisationsinitiator kann ein beliebiger üblicherweise verwendeter Initiator für die Radikalpolymerisation sein, wie Hydroperoxyde, z.B. Cumolhydroperoxyd und p-Menthanhydroperoxyd, Persäuren und Ester davon, z.B. Peressigsäure und Kaliumpersulfat, Peroxyde, z.B. Laurylperoxyd und Benzoylperoxyd, und Azoverbindungen, z.B. 2,2'-Azobisisobutyronitril, und Gemische davon. Für die kationische Polymerisation eignen sich ebenfalls beliebige üblicherweise verwendete kationische Polymerisationsinitiatoren, wie Friedel-Crafts-Katalysatoren vom Metallhalogenidtyp, z.B. Bortrifluorid, Zinntetrachlorid und Aluminiumchlorid.

Bei der Emulsionspolymerisation kann man als Emulgator ein nichtionisches, anionisches, kationisches oder amphoterisches oberflächenaktives Mittel verwenden.

Bei der Lösungspolymerisation kann man als Lösungsmittel ein inertes Lösungsmittel verwenden, das die Monomeren und die Katalysatoren zu lösen vermag, aber nicht mit ihnen reagiert; dazu gehören z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan und Cyclohexan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid und Methylenchlorid, und Äther, wie Tetrahydrofuran.

Die Polymerisationsdauer variiert je nach der angewandten Methode; jedoch beträgt die Dauer üblicherweise nicht mehr als 48 Stunden.

Im obigen Fall ist die Menge des phenolischen Monomeren der Formel I nicht speziell begrenzt, beträgt aber vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Monomeren. Falls die Menge des phenolischen Monomeren geringer als 0,5 Gew.-Teile ist, kann man keinerlei Wirkung der Zugabe des phenolischen Monomers feststellen. Wenn die Menge des phenolischen Monomeren jedoch auf mehr als 10 Gew.-Teile erhöht wird, so kann man kaum eine stärkere Wirkung der Zugabe des phenolischen Monomeren feststellen, und ausserdem wird die Polymerisationsgeschwindigkeit in unerwünschter Weise verringert. Wie schon erwähnt, hat die vorliegende Erfindung den Vorteil, dass die Copolymerisation mit Hilfe jeder

Methode, die zur Herstellung von herkömmlichen Elastomeren angewandt wird, oder mit Hilfe von ähnlichen Methoden ausgeführt werden kann.

Andererseits sind in der Regel grössere Mengen des Polymerisationsinitiators erforderlich, falls das modifizierte Elastomer durch gewöhnliche anionische Polymerisation hergestellt wird. Es ist deshalb von Vorteil, ein Elastomer (b) und mindestens ein phenolisches Monomer der Formel I der Pfropfpolymerisation zu unterwerfen. In diesem Fall ist die Menge des phenolischen Monomeren der Formel I nicht speziell begrenzt, beträgt aber vorzugsweise bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Ausgangselastomeren (b).

Beispiele von Elastomeren (b) sind Äthylen-Propylen-Kautschuke, lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuke, cis-Polybutadienkautschuke und Polyisoprenkautschuke, die unter Verwendung eines anionischen oder anionischen Koordinations-Polymerisationsinitiators, wie z.B. ein Ziegler-Katalysator oder ein Alkylolithium-Katalysator, hergestellt werden. Auch folgende Elastomere können z.B. verwendet werden: Polybutadienkautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke, Styrolkautschuke, Acrylnitril-Butadien-Kautschuke, Butylkautschuke, Chloroprenkautschuke und Äthylen-Vinylacetat-Kautschuke, die unter Verwendung eines kationischen oder radikalischen Polymerisationsinitiators hergestellt werden.

Die Pfropfpolymerisation kann als Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart oder Abwesenheit mindestens eines Polymerisationsinitiators bei einer Temperatur von 0 bis 300° C, vorzugsweise von 40 bis 200° C, ausgeführt werden.

Die Pfropfpolymerisation kann unter Verwendung der gleichen Initiatoren (falls man einen verwendet), Emulgatoren und Lösungsmittel, die man bei der oben erwähnten radikalischen Copolymerisation verwenden kann, ausgeführt werden. Die Dauer der Polymerisation hängt von der Methode ab, beträgt aber üblicherweise nicht mehr als 48 Stunden.

Nach einem beliebigen der oben erwähnten Copolymerisationsverfahren hergestellte modifizierte Elastomere, d.h. hochmolekulare Verbindungen mit phenolischen Hydroxylgruppen an Seitengruppen, zeigen nicht nur eine auffallend gute Vernetzbarkeit, währenddem sie die charakteristischen Eigenschaften von Elastomeren behalten, sondern zeigen auch eine hervorragende Hitzebeständigkeit und Klebrigkeit und ein hervorragendes Haftvermögen und sind ausserdem gut verträglich mit Polymeren, die Phenolkerne aufweisen.

Aus diesen Gründen kann das erfindungsgemässe Verfahren vorteilhaft zur Modifizierung von Butadien enthaltenden Kautschuken, wie Polybutadienkautschuken, cis-Polybutadienkautschuken, Styrol-Butadien-Kautschuken, Styrolkautschuken (Kautschuken mit hohem Styrolgehalt) und Acrylnitril-Butadien-Kautschuken, verwendet werden, deren Eigenschaften in bezug auf z.B. Vernetzbarkeit, Hitzebeständigkeit, Klebrigkeit, Haftvermögen und Verträglichkeit mit Polymeren, die Phenolkerne aufweisen, verbessert werden sollen. Die so erhaltenen Elastomere können für die üblichen Anwendungszwecke verwendet werden, z.B. als Festkautschuk und Latex. Vor allem bei der Verwendung in Form von Latex können die modifizierten Elastomeren wirkungsvoll bei der Verarbeitung von Fasern oder Papier als Anstrichmittel, Klebrigmacher, Klebstoffe und Beschichtungsmittel angewendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird nun in den folgenden Beispielen näher beschrieben, wobei alle Teile und Prozente Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente darstellen.

#### Beispiel 1

Unter Verwendung eines mit einem Rührer versehenen 5 Liter-Autoklaven führte man die Copolymerisation von Styrol, Butadien und m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol nach folgender Vorschrift durch:

Bestandteile	Menge (Gewichtsteile)
Butadien	710
Styrol	240
m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol	50
5 entionisiertes Wasser	2000
tert.-Dodecylmercaptan	2,0
Kaliumsalz von disproportionierter Rhodinsäure	45,0
10 Natriumsalz von polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfonsäure	0,52
Natriumsalz von Äthylendiamintetraessigsäure	0,32
p-Menthanhydroperoxyd	0,44
15 FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,22
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	10,40
Natriumformaldehydsulfoxylat	0,68

Die Copolymerisation wurde 12 Stunden lang bei 5° C durchgeführt und dann durch Zugabe von Natriumdithiocarbamat als Reaktionsinhibitor abgebrochen. Darauf wurde Dampf durch das System durchgeblasen, um nicht umgesetzte Monomere zu entfernen. Dann setzte man der Emulsion Natriumchlorid und Schwefelsäure zu, um das Polymerisationsprodukt auszusalzen. Dieses Produkt wurde dann mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man ein elastomeres Polymer in 51%iger Ausbeute erhielt.

Dieses Polymer wurde durch Umfällen aus Aceton gereinigt; dann wurden das NMR-Spektrum und das IR-Spektrum aufgenommen, um zu bestätigen, dass das Polymer ein ternäres Copolymer war, das Styrol, Butadien und Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol enthielt. Mit Hilfe des Acetylierungsverfahrens und aufgrund der Analyse des NMR-Spektrums wurde gefunden, dass das Copolymer aus 14% Styrol, 77% Butadien und 9% Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol bestand. Die Grenzviskositätszahl (intrinsic viscosity) des Copolymeren, gemessen in Toluol bei 30° C, betrug 0,62 dl/g.

Das so erhaltene Elastomer wurde in Benzol gelöst und gründlich mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat in einer Menge von 5%, bezogen auf das Elastomer, vermischt. Durch 30-minütiges Erhitzen der Lösung auf 120° C wurde das Elastomer vernetzt und schied sich als unlösliches Material aus der Lösung ab.

#### Beispiel 2

Die Copolymerisation wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, mit der Ausnahme, dass das Monomeren-gemisch durch ein Gemisch von 950 Teilen Butadien und 50 Teilen eines 8:2-Gemisches von m- und p-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol ersetzt wurde, wobei man ein elastomeres Polymer in einer Ausbeute von 55% erhielt. Dieses Polymer wurde durch Umfällen aus Aceton gereinigt; dann wurden das NMR-Spektrum und das IR-Spektrum aufgenommen, um zu bestätigen, dass das Polymer ein binäres Copolymer war, das Butadien und Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol enthielt. Mit Hilfe des Acetylierungsverfahrens und aufgrund der Analyse des NMR-Spektrums wurde gefunden, dass das Copolymer aus 83% Butadien und 17% Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol bestand. Die Grenzviskositätszahl des Copolymeren, gemessen in Toluol bei 30° C, betrug 0,68 dl/g.

#### Beispiel 3

Unter Verwendung eines mit einem Rührer versehenen 5 Liter-Autoklaven wurde die Copolymerisation von Butadien, m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol und Acrylnitril gemäss folgender Vorschrift durchgeführt:

Bestandteile	Menge (Gewichtsteile)
Butadien	650
Acrylnitril	320
m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol	30
Wasser	2500
Natriumalkylbenzolsulfonat	6,0
Natriumsalz von kondensierter Alkylnaphthalinsulfonsäure	30
tert.-Dodecylmercaptan	5,0
Kaliumpersulfat	2,7
Cyanoäthyliertes Diäthanolamin	1,5
Kaliumhydroxyd	1,0

Die Copolymerisation wurde während 17 Stunden bei 10° C durchgeführt und dann durch Zugabe von Natriumdimethyldithiocarbamat als Reaktionsinhibitor abgebrochen. Darauf wurde Dampf durch das System geblasen, um nicht umgesetzte Monomere zu entfernen. Zu der so erhaltenen Emulsion wurden Natriumchlorid und Schwefelsäure zugefügt, um das Polymerisationsprodukt auszusalzen. Dieses Produkt wurde dann mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man ein elastomeres Polymer in einer Ausbeute von 55% erhielt. Dieses Polymer hatte eine Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ) von 50, gemessen bei 100° C.

Das so erhaltene Polymer wurde durch Umfällen aus Aceton gereinigt; dann wurden das NMR-Spektrum und das IR-Spektrum aufgenommen, um zu bestätigen, dass das Polymer ein ternäres Copolymer war, bestehend aus Butadien, Acrylnitril und m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol. Mit Hilfe des Acetylierungsverfahrens und aufgrund der Analyse des NMR-Spektrums wurde gefunden, dass das Copolymer aus 64% Butadien, 32% Acrylnitril und 4% m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol bestand.

#### Beispiel 4

Ein Gemisch aus 96 Teilen vollständig wasserfreiem und n-butenfreiem Isobuten, 3 Teilen Isopren und 1 Teil m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol wurde in einen 1 Liter-Autoklaven gegeben. Weiter wurden 500 Teile Methylchlorid in den Autoklaven gegeben, worauf man das so erhaltene Gemisch auf -78° C kühlte und genügend rührte. Andererseits wurde wasserfreies Aluminiumchlorid als Polymerisationskatalysator in Methylchlorid gelöst, um eine verdünnte Lösung zu erhalten. Auch diese Lösung wurde auf etwa -78° C abgekühlt und in Mengen von 2%, ausgedrückt als Aluminiumchlorid, bezogen auf das Monomergemisch, in den Autoklaven gegeben. Das so erhaltene Gemisch wurde gerührt und dass während 1 Stunde bei -78° C polymerisiert. Darauf wurde die Reaktionslösung in eine grosse Menge heissen Wassers gegossen, wobei sich ein Massenpolymer abschied, das man bei 110° C trocknete und dabei ein elastomeres Polymer in einer Ausbeute von 50% erhielt. Dieses Polymer hatte eine Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ) von 47, gemessen bei 100° C.

Das so erhaltene Polymer wurde durch Umfällen aus Aceton gereinigt: dann wurden das NMR-Spektrum und das IR-Spektrum aufgenommen, um zu bestätigen, dass das Polymer ein ternäres Copolymer war, bestehend aus Isobuten, Isopren und m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol. Mit Hilfe des Acetylierungsverfahrens und aufgrund der Analyse des NMR-Spektrums wurde gefunden, dass das Copolymer aus 97 Mol-% Isobuten, 1 Mol-% Isopren und 2 Mol-% m-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol bestand.

#### Beispiel 5

Unter Verwendung eines mit einem Rührer versehenen 1 Liter-Glasgefässes wurde die Pfropfpolymerisation von Polybutadien und einem 7:3-Gemisch von m- und p-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol nach den folgenden Vorschriften ausgeführt:

Bestandteile:	(Menge) (Gewichtsteile)
Polybutadienlatex <sup>+</sup>	100
m-/p-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrol (7/3)	5
Cumolhydroperoxyd	0,75
Hydriertes Natriumrhodinat	2,0
Natriumpyrophosphat	0,5
Natriumhydroxyd	0,15
Natriumsalz eines Alkylnaphthalinsulfonsäurekondensats	0,15
Dextrose	1,0
Fe (II)-sulfat	0,01
Wasser (einschliesslich Wasser im Latex)	160,0

<sup>+</sup> «JSR 0700» [Markenprodukt der Nihon Gosei Gomu Co. (Japan Synthetic Rubber Co.)]

Die Pfropfpolymerisation wurde in einer Stickstoffatmosphäre bei 65 bis 85° C während 6 Stunden ausgeführt und dann durch Zugabe von Methanol als Reaktionsinhibitor abgebrochen. Zu der so erhaltenen Emulsion wurde Magnesiumsulfat zugegeben, um das Polymerisationsprodukt auszusalzen, das dann mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, wobei man ein elastomeres Polymer in einer Menge von 104 Teilen erhielt. Unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktors wurden 10 g des so erhaltenen Polymeren mit Aceton in einen acetonlöslichen Teil und einen acetonunlöslichen Teil aufgeteilt, um ein Homopolymer des Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrols von Pfropfpolymer zu trennen.

Der acetonlösliche Teil wurde durch Verdampfen des Acetons aus der Acetonlösung in Form von 0,12 g eines Feststoffes abgeschieden. Somit betrug der Pfropfwirkungsgrad des m-/p-Hydroxy- $\alpha$ -methylstyrols 55%.

#### Beispiel 6

In einem mit einem Rührer versehenen 2 Liter-Glasgefäss, in dem die Luft durch Stickstoff ersetzt worden war, wurde eine Lösung von 100 Teilen eines cis-Polybutadiens («Diene NF 35», Markenprodukt der Asahi Kasei Co.) in 1000 Teilen Toluol bei 65° C genügend gerührt. 1,2 Teile Laurylperoxyd wurden (in Form einer verdünnten Toluollösung) als Polymerisationskatalysator in das Gefäss gegeben und mit der Ausgangslösung unter starkem Rühren bei 65° C gemischt. Darauf wurden 4 Teile 3-Hydroxy-4-tert.-butylstyrol (in Form einer verdünnten Toluollösung) im Verlauf von ungefähr 1 Stunde bei 65° C aus einem Tropftrichter allmählich in das entstandene Gemisch zugegossen. Im Verlauf der Reaktion fiel ein toluolunlöslicher Teil aus.

Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmasse, die aus toluollöslichen und toluolunlöslichen Teilen bestand, in eine grosse Menge Aceton gegossen, um ein Massepolymer abzuscheiden, das dann bei 60° C getrocknet wurde. So erhielt man ein elastomeres Polymer mit einer Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ) von 45, gemessen bei 100° C, in einer Menge von 102,8 Teilen. Dies entspricht einem Pfropfwirkungsgrad von ca. 70%, bezogen auf das 3-Hydroxy-4-tert.-butylstyrol.