



(19) **Republik  
Österreich  
Patentamt**

(11) Nummer: **AT 401 386 B**

(12)

# **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 3432/86

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C08L 57/04**  
C08L 23/16

(22) Anmeldetag: 23.12.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1996

(45) Ausgabetag: 26. 8.1996

(30) Priorität:

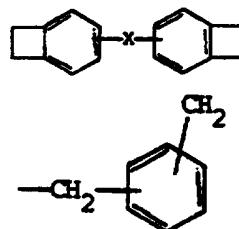
23.12.1985 US 812422 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.  
NL-2596 HR DEN HAAG (NL).

## **(54) VERNETZBARE ELASTOMERMASSEN**

(57) Es werden Polymermassen beschrieben, die bei Temperaturen von über etwa 200°C leicht vernetzt werden können und die eine olefinische Unsaturation aufweisendes elastomeres Polymer sowie eine wirksame Menge eines Benzocyclobutenderivates der allgemeinen Formel  
worin "X" unter  
-CH=CH-,  
und -R-,  
worin "R" eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassen. Es werden auch gehärtete Massen beschrieben.



**B**  
**AT 401 386**

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf vernetzbare Polymermassen. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf gehärtete Massen, die durch Vernetzen dieser Polymermassen erhalten werden, und auf ein Verfahren zur Herstellung dieser gehärteten Massen.

Wie in dem Artikel "Elastomers, Synthetic", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Bd.7, Seite 677-716 (Interscience Publisher 1965) beschrieben, sind synthetische Elastomere eine Gruppe von synthetischen hochpolymeren Materialien mit Eigenschaften, die in der Vergangenheit als gummiartig hätten beschrieben werden können. Die ASTM-Definition für Gummi (1964 Book of ASTM Standards, ASTM D1566-62T) scheint auch Elastomere mit zu umfassen. Diese Definition, die auf physikalischen Eigenschaften beruht und nicht auf der chemischen Struktur, definiert einen Gummi als ein Material, das sich von starken Deformationen rasch und zwangsläufig erholen kann und das zu einem Zustand modifiziert werden kann oder diesen Zustand bereits einnimmt, in welchem es im wesentlichen unlöslich in siedenden Lösungsmitteln wie Benzol, Methylethyketon und dem azeotropen Gemisch von Ethanol und Toluol ist (aber darin quellen kann). Ein Gummi in seinem modifizierten Zustand, der frei von Streckmitteln ist, zieht sich innerhalb einer Minute auf weniger als das 1,5- fache seiner ursprünglichen Länge nach einem Strecken bei Raumtemperatur(20 -27 °C) auf das Doppelte seiner Länge und einminütiges Halten vor dem Freilassen zurück.

Von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen, werden Elastomere üblicherweise nicht in ihrem Roh- oder Trockenzustand verwendet. Für die meisten Anwendungszwecke muß das Elastomer modifiziert werden, üblicherweise durch Zugabe von Vernetzungs- oder Härtungsmitteln, mit anschließender Erwärmung, um die Vernetzung oder die Härtung zu bewirken.

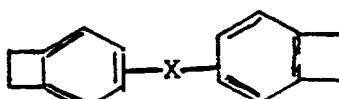
Ein übliches Elastomer mit genereller Anwendbarkeit ist Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM). EPDM-Polymer sind sehr erwünschte Elastomere, weil sie aus billigen Monomeren hergestellt werden und gute mechanische und Elastizitätseigenschaften sowie eine hervorragende Beständigkeit gegenüber einem Angriff durch Ozon, Hitze und Chemikalien aufweisen.

EPDM-Polymer können mit Schwefel gehärtet werden, erfordern jedoch üblicherweise Ultra-Beschleuniger im Ansatz zufolge der geringen Polymerunsättigung. EPDM kann mit Systemen vulkanisiert werden, die auf Schwefel, Peroxiden, Chinoiden oder Polyhalogenmethylharzen basieren. Einige der derzeit besten Systeme enthalten Schwefel (1,5 Teile je Hundert,phr), Zinkoxyd (5 phr), Stearinsäure, einen primären Beschleuniger (Thiuram-mono-, -di- oder -tetrasulfide oder Metallsalze einer Dithiocarbaminsäure (1,5 phr)) und ein Thiazol (0,5 phr) als sekundären Beschleuniger. Es können hohe Anteile an Öl und Ruß toleriert werden. Mit derartigen Ansätzen kann eine für einige Anwendungen befriedigende Härtung bei üblichen Zeiten und Temperaturen erreicht werden (beispielsweise 30 Minuten bei 160 °C).

Die Peroxydhärtung von EPDM-Elastomeren ist das häufigste System. Die Peroxydhärtung schließt das Kuppeln von Allylradikalen, die von dem Härtungsstellen-Monomer abgeleitet sind, und von Peroxyd gebildeten Radikalen zu Vulkansitaten ein, die allylische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen enthalten. Dieses Härtungssystem ist für bestimmte Anwendungsbereiche nicht erwünscht. Wenn beispielsweise derartige EPDM-Elastomere als Dichtungen bei Hochtemperaturanwendungszwecken (über etwa 300 °C) verwendet werden, so können die mit Peroxyd gehärteten EPDM-Elastomere versagen.

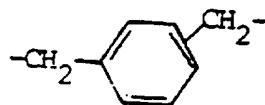
Es wurde nun eine vernetzbare Polymermasse gefunden, die leicht bei einer Temperatur über 200 °C vernetzt oder gehärtet werden kann und die zu gehärteten oder vulkanisierten Produkten führt (beispielsweise Dichtungen), die eine bessere Ausgewogenheit von Eigenschaften aufweisen, beispielsweise eine bessere Wärmestabilität, welche Masse als wesentliche Komponenten ein Elastomer und ein spezielles Benzocyclobutenderivat enthält.

Die vorliegende Erfindung schafft eine vernetzbare Polymermasse, welche ein elastomeres Polymer mit olefinischer Unsättigung und eine solche Menge eines Benzocyclobutenderivates der allgemeinen Formel I



worin X ausgewählt ist unter

-CH = CH- ,



5

und -(R)-,

worin R eine Alkylengruppe im Bereich von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfaßt, daß die Masse durch Behandlung bei einer Temperatur über 200 °C gehärtet werden kann.

10 Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt wird, erübrigt die vorliegende Erfindung die Anwendung von Schwefel und Peroxyd-Härtungsmitteln, welche thermisch schwache und hydrolytisch instabile Bindungen einführen. Überdies führt die Erfindung zu einer Verminderung oder Beseitigung von schwachen Allyl-Strukturen im gehärteten Polymer und kann daher eine verbesserte thermische Stabilität ergeben, siehe hiezu H.J.Harwood, J TEVA,II,289 (1983).

15 Eine der wesentlichen Komponenten der vorliegenden Erfindung ist ein elastomeres Polymer mit olefinischer Unsatigung.

Bevorzugte derartige Elastomere sind:

Ethylen/C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Monoolefin/Dien-Terpolymere(EPDM)

Butylkautschuk

20 Polyisobutylen

Polybutadien

Polyisopren

Styrol-Butadien-Kautschuk

Nitril-Kautschuk

25 Neopren-Kautschuk

Styrol-Butadien-Blockcopolymere.

Unter den vorstehend genannten Elastomeren ist EPDM das bevorzugte Elastomer.

Für die vorliegende Erfindung geeignete EPDM-Terpolymere umfassen Ethylen, ein C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>-geradkettiges oder verzweigtkettiges  $\alpha$ -Olefin und ein Dien. Dieses elastomere Polymer ist am meisten bevorzugt ein Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer.

Repräsentative, nicht beschränkende Beispiele für nicht konjugierte Diene, die als das dritte Monomer im Terpolymer verwendet werden können, sind unter anderem:

(a) Geradkettige acyclische Diene wie 1,4-Hexadien, 1,5-Heptadien und 1,6-Octadien;

(b) Verzweigtkettige acyclische Diene wie 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien und 3,7-

35 Dimethyl-1,6-octadien und 3,7-Dimethyl-1,7-octadien;

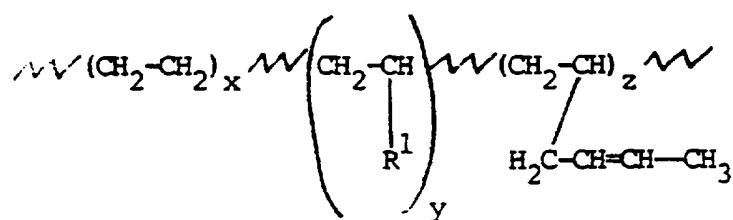
(c) Einring- alicyclische Diene wie 1,4-Cyclohexadien, 1,5-Cyclooctadien, 1,5-Cyclododecadien, 4-Vinyl-cyclohexen, 1-Allyl-4-isopropyliden-cyclohexan, 3-Allyl-Cyclopenten, 4-Allyl-Cyclohexen und 1-Isopropenyl-4-(4-but enyl)cyclohexan;

(d) Mehrfach-Einring-alicyclische Diene wie 4,4'-Dicyclopentenyldiene und 4,4-Dicyclohexenyldiene;

40 (e) Mehrring-alicyclische kondensierte und verbrückte Ringdiene wie Tetrahydroinden, Methyl-tetrahyd roinden, Dicyclopentadien, Bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien, Alkenyl-norbornene, Alkylidennorbornene, Cycloalkenyl-norbornene und Cycloalkyliden-norbornene, wie 5-Methylen-6-methyl-2-norbornen, 5-Methylen-6,6-dimethyl-2-norbornen, 5-Propenyl-2-norbornen, 5-(3-Cyclopentenyl)-2-norbornen und 5-Cyclohex ylidien-2-norbornen.

45 Im allgemeinen enthalten geeignete Terpolymere nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 14 Kohlenstoffatomen pro Molekül und zeigen auf das Gewicht bezogene mittlere Molekulargewichte von 70.000 bis 1.000.000, beispielsweise 70.000 bis 150.000. Bevorzugte Diene sind unter anderem Ethylennorbornen, Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien. Sehr gute Ergebnisse wurden mit 1,4-Hexadien erhalten. Vom strukturellen Aufbau her können die für die vorliegende Erfindung geeigneten Terpolymere für verschiedene nicht-50 konjugierte Dien-Monomere als statistische Terpolymere illustriert werden, worin die folgenden Reste in der Polymerkette in einer Zufallsverteilung und in unterschiedlicher Anzahl verknüpft sind:

5

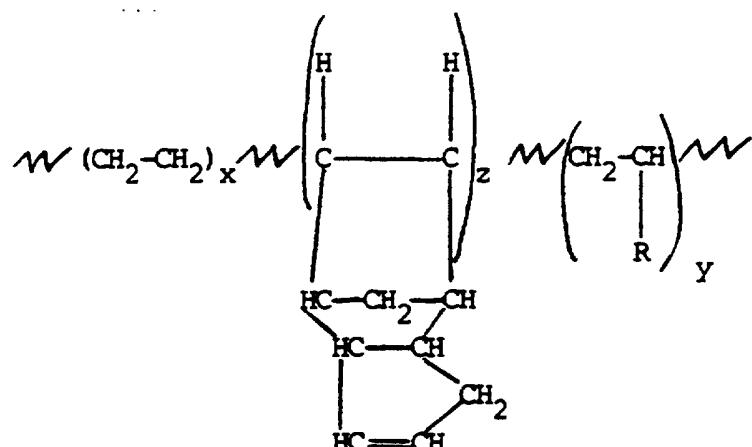


10

Ethylen-  
EinheitenHöhere  
 $\alpha$ -Olefin-  
Einheiten1,4-Hexadien-  
einheiten

15

20



25

30

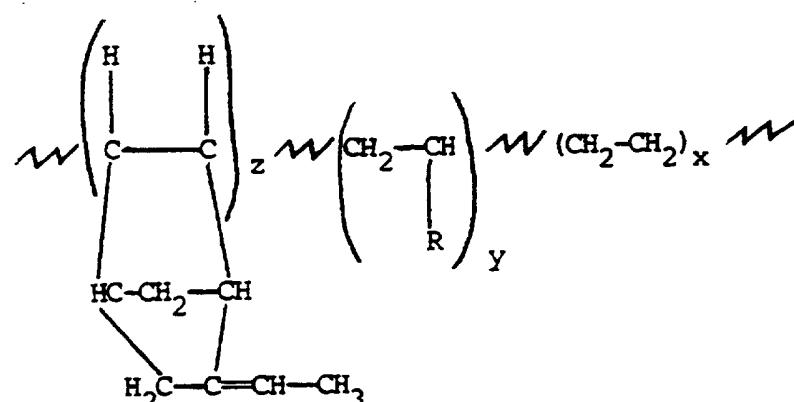
Ethylen-  
EinheitenDicyclopenta-  
dieneinheitenhöhere  $\alpha$ -Olefin-  
einheiten

35

40

45

50



55

5-Ethylen-2-  
norbornen-  
Einheitenhöhere  
 $\alpha$ -Olefin-  
einheiten

Ethyleneinheiten

In diesen Formeln stellen x, y und z ganze Zahlen dar. Während diese Terpolymere bei oberflächlicher

Überprüfung einen im wesentlichen amorphen Charakter aufweisen, können sie bis zu 25 Gewichtsprozent an kristallinen Segmenten enthalten, wie durch Röntgenanalyse oder Differentialthermoanalyse bestimmt wird. Nähere Angaben über diese Methoden der Kristallinitätsmessung finden sich in J. Polymer Science, A-2, 9,127 (1971) von G.Verstrate und Z.W.Wilchinsky. Terpolymere, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, enthalten wenigstens 30 Mol-Prozent, vorzugsweise nicht mehr als 85 Mol-Prozent an Ethylen; zwischen 15 und 70 Mol-Prozent eines C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>Alphaolefins oder eines Gemisches hievon, vorzugsweise Propylen; und zwischen 1 und 20 Mol-Prozent, vorzugsweise 1 bis 15 Mol Prozenteines nicht-konjugierten Dien oder eines Gemisches hievon. Besonders bevorzugt sind Polymere aus 40 bis 70 Mol-Prozent Ethylen, 20 bis 58 Mol Prozent C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>-Monoolefin und 2 bis 10 Mol Prozent Dien. Auf Gewichtsbasis wird das Dien üblicherweise wenigstens 2 oder 3 Gewichtsprozent des gesamten Terpolymers ausmachen.

Weitere Elastomere aus dieser Gruppe sind Isobutylenpolymere einschließlich festes Polyisobutylen und Butylkautschuk. Butylkautschuk ist ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht aus Isobutylen mit weniger als 20 Prozent, vorzugsweise weniger als 5 Prozent eines oder mehrerer C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Diolefine wie Isopren, Divinylbenzol und 1,4-Pentadien, siehe generell hiezu die US-PS 3,137,643. Ein weiteres Elastomer ist ein synthetisches Polybutadien von hohem Molekulargewicht wie das in der US-PS 3,317,918 beschriebene. Ein weiteres synthetisches elastomeres Polymer ist Neopren. Diese Neoprenkautschuke werden typisch bei der Polymerisation von Chloropren (2-Chlor-1,3-butadien) und von solchen Copolymeren gebildet, die durch die Polymerisation von Chloropren und Styrol, Isopren und Acrylnitril produziert werden, worin die Hauptkomponente dieses gebildeten Copolymers Chloropren ist. Ein Chloroprenpolymer kann in einfacher Weise durch Emulgieren des Chloroprens in Wasser mittels einer Natriumharzseife und durch Polymerisieren des Chloroprens bei 40 °C mit Hilfe von Kaliumpersulfat als Katalysator und in Gegenwart von elementarem Schwefel als Modifizierungsmittel erhalten werden. Weitere ähnliche Polymere können gleichfalls verwendet werden, siehe hiezu generell das zuvor genannte Werk Kirk-Othmer sowie "Styrene-Butadiene Solution Copolymers", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Ergänzungsband, Seiten 910-932 (Interscience Publishing 1971).

Die zweite wesentliche Komponente in der vorliegenden Erfindung ist das zuvor beschriebene Benzocyclobutenderivat der allgemeinen Formel I.

Bevorzugte Benzocyclobutene ("BCB") der allgemeinen Formel I sind: 4,4-Ethylendibenzocyclobuten, 4,4'-(p-Xylylen)dibenzocyclobuten, 4,4'-(o-Xylylen)dibenzocyclobuten, 4,4'-(m-Xylylen)dibenzocyclobuten, 3,3'-(p-Xylylen)dibenzocyclobuten, 3,3'-(o-Xylylen)dibenzocyclobuten, 3,3'-(m-Xylylen)dibenzocyclobuten, 4,3'-(p-Xylylen)dibenzocyclobuten, 4,3'-(o-Xylylen)dibenzocyclobuten, 4,3'-(m-Xylylen)dibenzocyclobuten, 4,4'-Methylendibenzocyclobuten, 3,3'-Methylendibenzocyclobuten und 4,3'-Methylendibenzocyclobuten. Die Xylylen- und Methylen-Derivate werden stärker bevorzugt, weil sie keine schwächeren Benzylbindungen enthalten. Am meisten bevorzugt wird das 4,4-Ethylendibenzocyclobuten.

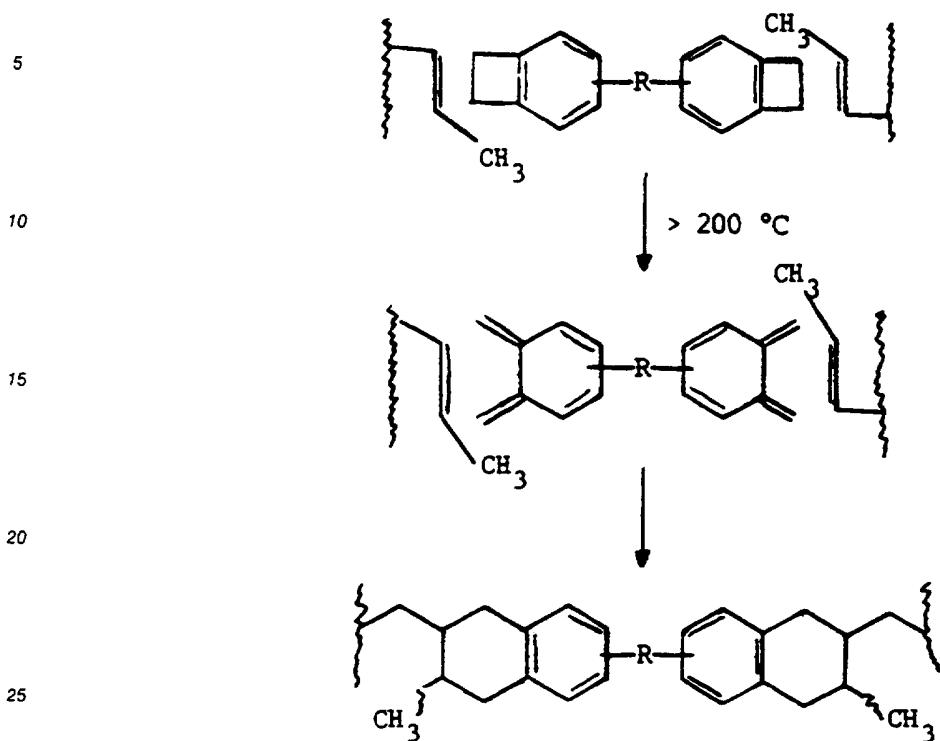
Die erfindungsgemäßen Massen werden durch Vereinigen der Elastomeren und des BCB nach jeder beliebigen geeigneten Weise, einschließlich Lösungsmischen, Schmelzmischen und Trockenmischen erhalten.

Es wird eine wirksame Menge an BCB verwendet. Unter dem Ausdruck "wirksame Menge" soll verstanden werden, daß die erhaltenen Gemische aus BCB und Kautschuken durch Behandlung bei über 200 °C liegenden Temperaturen zu unlöslichen Elastomeren mit annehmbaren mechanischen Eigenschaften gehärtet werden können. Vorzugsweise beträgt die Menge an verwendetem BCB zwischen 1 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des verwendeten Elastomers, stärker bevorzugt zwischen 5 und 20 Gewichtsprozent.

Die Polymermischungen der vorliegenden Erfindung können weiterhin mit anderen Polymeren, Ölen, Füllstoffen, Verstärkungsmitteln, Antioxydantien, Stabilisatoren, Feuerverzögerungsmitteln, Antiblockingmitteln und anderen Gummi- und Kunststoffkompoundierkomponenten verarbeitet werden, ohne vom Wesen dieser Erfindung abzuweichen.

Die Massen gemäß der vorliegenden Erfindung können zu zahlreichen Anwendungsformen verformt werden, beispielsweise zu elastomeren Dichtungen, Kraftfahrzeugkomponenten und Bändern.

Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß die Härtung der Massen eintritt, wenn die Massen oder Teile auf eine Temperatur oberhalb etwa 200 °C erwärmt werden. Wie in dem nachfolgenden Schema dargelegt ist, wird angenommen, daß die hier geltend gemachte Vernetzungstechnik über die thermische Ringöffnung von Benzocyclobutenen zu o-Xylylenen abläuft, die sich dann an das ungesättigte Elastomer über eine Diels-Alder-Reaktion addieren. Da die Diels-Alder-Cycloaddition thermisch schwache allylische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen vermindern oder beseitigen wurde, wird die neue Härtungstechnik zu Elastomeren mit gesteigerter Wärmestabilität und höherer Diensttemperatur führen.

HÄRTUNGSSCHEMA

30 Die Vernetzung oder Härtung oder Vulkanisation (sämtliche Ausdrücke bedeuten ein und dasselbe) wird  
 bewirkt durch Erhitzen der vermischten Massen auf Temperaturen über 200 °C, vorzugsweise im Bereich  
 von 200 °C bis 300 °C, während wenigstens 5 Minuten, stärker bevorzugt auf zwischen 200 °C und 250 °C  
 für eine ausreichende Zeit, um die Vernetzung zu ergeben. Die erforderliche Zeit hängt teilweise von der  
 angewendeten Temperatur, von der eingesetzten Menge an Benzocyclobutenderivat und von der verwende-  
 35 ten Type der Elastomerkomponente ab. Typische Härtungszeiten betragen 5 bis 120 Minuten bei etwa  
 250 °C Temperatur.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

40 Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Ringöffnung der Benzocyclobutenmono-  
 mère zu reaktionsfähigen o-Chinodimethanen. In dieser Ausführung werden die Halbwertszeiten für die  
 Benzocyclobuten-Ausgangsverbindungen in der nachfolgenden Tabelle 1 berechnet und zusammengestellt,  
 beruhend auf Aktivierungsparametern, die von W.R.Roth et al in Chem.Ber.111 (1978) 3892-3903 angege-  
 45 ben sind. Die Ergebnisse legen nahe, daß reaktionsfähige Oligomere und Polymere, die im Cyclobutenring  
 nicht substituierte Benzocyclobutene enthalten, eine lange Lagerfähigkeit und ein gutes Reaktionsvermögen  
 bei 200-250 °C aufweisen würden.

50

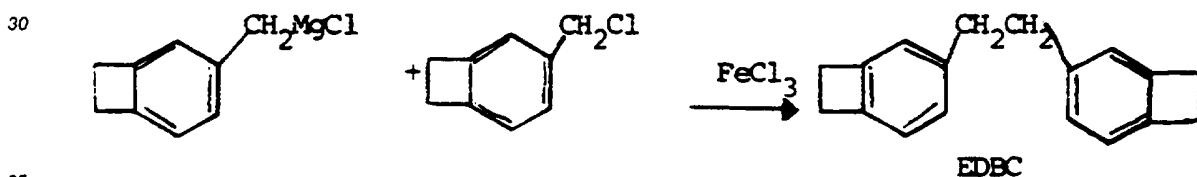
55

TABELLE 1

5	Benzocyclobuten	$k$	$\rightarrow$ o-Chinodimethan
		<u><math>k</math> (sec<math>^{-1}</math>)</u>	<u><math>t_{1/2}</math> (h)</u>
10	25	$2,5 \times 10^{-15}$	$7,6 \times 10^{10}$
	100	$1,7 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^5$
	150	$9,6 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^2$
	200	$1,4 \times 10^{-4}$	1,4
	250	$7,8 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-2}$

20  
Beispiel 2

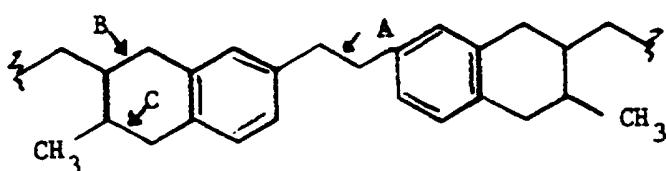
4,4'-Ethylendibenzocyclobuten (EDBC) wurde nach der von G.D.Ewing und V.Boekelheide in Chem.Commun.207 (1977) beschriebenen Methode hergestellt. Die  $FeCl_3$ -katalysierte Kupplung von 4-25 Chloromethylbenzocyclobuten und seinem Grignard-Derivat ergab ein 65:35 -Gemisch aus EDBC und nicht umgesetztem 4-Chlormethylbenzocyclobuten. Das verunreinigte EDBC wurde verwendet, um den neuen Härtungsschemismus zu demonstrieren:



Es wurden Gemische aus Nordel 1040 (ein DuPont EPDM-Elastomer mit einem Gehalt an 0.34 mÄq/g 1,4-Hexadien-Härtungsstellen, beruhend auf Ozonolyse) und aus EDBC aus Hexanlösungen bereitet. Das Härteten wurde durch Formpressen bei 200°C während 24 Stunden oder 250°C während einer Stunde bewirkt. Die Erhitzungszeiten waren deutlich länger als die 7 Halbwertszeiten, die für eine 99%-ige Umwandlung von Benzocyclobutenen zu reaktionsfähigen o-Xylylenen benötigt werden. Die Halbwertszeiten von Benzocyclobutenen wurden mit 1,4 Stunden bei 200°C und mit 1,5 Minuten bei 250°C angegeben. Gemische mit einem Gehalt an 20 Teilen je hundert (phr) und 30 phr EDBC je 100 phr Nordel 1040 führten zu Vulkanisaten mit Festigkeitswerten, die jenen einer peroxydgehärteten Nordel 1040-Verbindung vergleichbar waren (Tabelle 2), wogegen ein Gemisch mit 10 phr EDBC zu einer schlechten Festigkeit führte. Die verhältnismäßig geringe Wirksamkeit von EDBC hinsichtlich einer Härtung von EPDM kann der konkurrierenden Homopolymerisation von EDBC zugeschrieben werden, die durch elektronenmikroskopische Analyse angezeigt wird, welche das Vorliegen von aromatenreichen dispergierten Kugeln beim Färben mit  $RuO_4$  anzeigt.

50 Es sei bemerkt, daß die angenommenen Vernetzungen in Nordel 1040-EDBC-Vulkanisaten 3 unterschiedliche Arten von benzylischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen enthalten, wie nachfolgend gezeigt wird:

5



10 Benzylische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind um 16,7 kJ/Mol fester als allylische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (Tabelle 3). Die Bindungstypen B und C werden als Ergebnis des Diels-Alder-Härtungsschemismus gebildet; sie stellen jedoch keine schwachen Bindungen dar, weil sowohl B als auch C gespalten werden müßten, um die Vernetzung aufzubrechen. Die Bindung A ist eine potentiell schwache Bindung, doch ist sie ein Teil des Härtungsmittels EDBC und nicht dem Härtungsschemismus inherent. Ein Ersatz der Ethylen-Brücke in EDBC durch eine Phenyl-oder Xylyl-Bindung würde die durch EDBC eingeführten 15 potentiell schwachen Bindungen beseitigen.

TABELLE 2

Zugfestigkeitseigenschaften (a) von EDBC-Nordel 1040 -Vulkanisaten.			
Zusammensetzung des Gemisches	200% Modul (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung, %
100 phr Nordel 1040	0,93 ± 0,07	7,19 ± 1,85	835 ± 105
20 phr EDBC			
100 phr Nordel 1040	1,05 ± 0,04	5,10 ± 2,17	562 ± 115
30 phr EDBC			
100 phr Nordel 1040	(b)		
125 phr Ruß			
50 phr Öl	1,72	6,38	560
5 phr ZnO			
8 phr Di cup 40 °C			

(a) Mittelwerte von drei Kleinstproben, gemessen bei einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 2,54 cm/min.  
(b) Peroxyd-gehärtete Verbindung. Werte aus "Peroxide Curing of Nordel", DuPont-Veröffentlichung ND-310.2.

TABELLE 3

Dissoziationsenergie von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen		
C-C-Bindung	Dissoziationsenergie (kJ/Mol)(a)	
Me-CH <sub>3</sub>	368	
Me-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	356	
Me-iPr	352	
Me-tBu	343	
Me-Ph	419	
Me-Bz	301	
Me-allyl	285	

(a) Aus CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61. Auflage; H.J.Harwood, JTEVA, 11, 289 (1983).

## 55 Patentansprüche

1. Vernetzbare Polymermasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse durch Behandlung bei einer Temperatur von über 200 °C gehärtet werden kann und ein elastomeres Polymer mit olefinischer

Unsättigung und eine Menge von mehr als 1 Gewichts-Teil je 100 Gewichts-Teile des elastomeren Polymers eines Benzocyclobutenderivates der allgemeinen Formel I

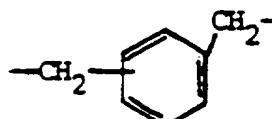
5



10

worin X ausgewählt ist unter  
-CH = CH-,

15



und -(R)-,  
worin R eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, als wesentliche Bestandteile enthält.

2. Masse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elastomere Polymer ein Ethylen/C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>-alpha-Monoolefin/Dien-Terpolymer, ein Butylkautschuk, ein Polyisobutylen, ein Polybutadien, ein Polyisopren, ein Styrol-Butadien-Kautschuk, ein Nitril-Kautschuk, ein Neopren-Kautschuk oder ein Styrol-Butadien-Block-Copolymer ist.
3. Masse nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elastomere Polymer ein Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer ist.
- 30 4. Masse nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Dien nicht konjugiert ist.
5. Masse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Dien 1,4-Hexadien ist.
6. Masse nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elastomere Polymer ein elastomeres Terpolymer aus 30 bis 85 Mol-Prozent Ethylen, 15 bis 70 Mol-Prozent eines C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub> alpha-Monoolefins oder eines Gemisches hieron und 1 bis 20 Mol-Prozent eines nicht konjugierten Diens oder eines Gemisches hieron ist.
7. Masse nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elastomere Polymer ein elastomeres Terpolymer aus 40 bis 70 Mol-Prozent Ethylen, 20 bis 58 Mol-Prozent eines C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>-Monoolefins oder eines Gemisches hieron und 2 bis 10 Mol-Prozent eines nicht konjugierten Diens oder eines Gemisches hieron ist.
- 45 8. Masse nach einem der Ansprüche 1 - 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Benzocyclobutenderivat
  - 4,4'-Ethylendibenzocyclobuten,
  - 4,4'-(p-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 4,4'-(o-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 4,4'-(m-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 50 3,3'-(p-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 3,3'-(o-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 3,3'-(m-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 4,3'-(p-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 4,3'-(o-Xylylen)-dibenzocyclobuten,
  - 55 4,3'-(m-Xylylen)dibenzocyclobuten,
  - 4,4'-Methylendibenzocyclobuten,
  - 3,3'-Methylendibenzocyclobuten oder
  - 4,3'-Methylendibenzocyclobuten

enthält.

9. Masse nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Benzocyclobutenderivat 4,4'-Ethylen-dibenzocyclobuten enthält.

5

10. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Benzocyclobutenderivat der allgemeinen Formel I in der Masse in einem Anteil von 1 bis 30 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile des elastomeren Polymers vorliegt.

10

11. Masse nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Benzocyclobutenderivates von 5 bis 20 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile des elastomeren Polymers beträgt.

15

12. Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Zusammensetzung mit Hochtemperatur-Elastomereigenschaften, gekennzeichnet durch Erwärmen einer polymeren Zusammensetzung, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, auf eine Temperatur von über 200 °C.

13. Verfahren nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch Erwärmen der Polymerzusammensetzung auf eine Temperatur im Bereich von 200 °C bis 300 °C während wenigstens 5 Minuten.

20

25

30

35

40

45

50

55