



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 092 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 9143/97  
US97/023840  
(22) Anmeldetag: 22.12.1997  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.06.2002  
(45) Ausgabetag: 27.01.2003

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C08F 8/00**

(30) Priorität:  
23.12.1996 US 771001 beansprucht.  
(56) Entgegenhaltungen:  
US 4704438A US 4864003A WO 9636650A1

(73) Patentinhaber:  
EXXON CHEMICAL PATENTS INC.  
77520 BAYTOWN (US).

(54) COPOLYMER-ZUSAMMENSETZUNG UND DARAUS HERGESTELLTES VERNETZTES PRODUKT

**AT 410 092 B**

(57) Die Erfindung betrifft eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung sowie ein vernetztes Produkt, das aus dieser Zusammensetzung durch Bestrahlen oder unter Verwendung eines Edelmetallkatalysators erhalten wird.

Gebiet der Erfindung: Diese Erfindung betrifft eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung und ein vernetztes Produkt, das aus dieser Zusammensetzung durch Bestrahlen oder unter Verwendung eines Edelmetallkatalysators erhalten wird.

Hintergrund der Erfindung: Bisher wurde Butylkautschuk, d.h. Copolymere von Isobutylen und kleinen Mengen Isopren als Comonomer, und/oder Halogenbutylkautschuke, d.h. ein halogeniertes Derivat eines Butylkautschuks, als Elastomer für die Bildung von Mischzusammensetzungen mit thermoplastischen Verbindungen und mit anderen Elastomerverbindungen für die Verwendung bei der Reifenherstellung und dergleichen verwendet. Die Butyl- und/oder Halogenbutylkautschuke verleihen solchen Mischungen eine Anzahl wünschenswerter physikalischer Eigenschaften, wie niedrige Luftdurchlässigkeit, relativ niedrige Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>), breite Dämpfungs-  
peaks, Beständigkeit gegen umweltbedingtes Altern etc., die bei der Herstellung von Reifen mit hervorragenden Leistungs-Charakteristika von Bedeutung sind. Es sind jedoch verschiedene Schwierigkeiten mit der Verwendung der Butyl- und/oder Halogenbutylkautschuke für diesen Zweck verbunden, unter denen besonders ihre hohe Inkompatibilität mit den meisten anderen Polymeren, einschließlich selbst ungesättigter elastomerer Verbindungen, zu denen sie schwache Adhäsion zeigen, hervortritt. Also führt dieser Aspekt eines Butylkautschuks, der Eigenschaften vorsieht, die ihn zu einer zweckmäßigen Komponente in Mischungen zur Reifenherstellung machen, nämlich die chemische "Inertheit", die aus der Reaktionsträgheit der Kohlenwasserstoff-hauptkette des Butylkautschuk-Polymers resultiert, auch zu seiner niedrigen Reaktivität und Inkompatibilität mit den meisten anderen Materialien, und das hat seine Verwendung in vielen Bereichen eingeschränkt.

Kürzlich wurde im US-Patent 5,162,445 ein besonderes Copolymer von Isobutylen zusammen mit einem Verfahren zur Einführung von nicht in der Hauptkette liegenden Funktionalitäten in das Copolymer geoffenbart, wodurch es für die Verwendung als Mischungskomponente mit allen Eigenschaftsvorteilen eines Butyl- und/oder Halogenbutylkautschuks geeignet wird, der Nachteil der Inkompatibilität eines Butyl- und/oder Halogenbutylkautschuks aber überwunden wird. In seiner allgemeinsten Beschreibung ist das neue Copolymer ein direktes Reaktionsprodukt eines Isoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen mit einem p-Alkylstyrol (PAS), wobei Isobutylen (IB) und p-Methylstyrol die bevorzugten Monomere sind, wobei das Copolymer eine im wesentlichen homogene Zusammensetzungsverteilung aufweist. Derivate dieses IB-PAS-Copolymers, die Funktionalitäten haben, die sie kompatibel und/oder vernetzbar mit anderen Polymermaterialien machen, sowohl mit thermoplastischen als auch mit elastomeren Polymeren, werden über ein halogeniertes Zwischenprodukt hergestellt, das durch radikalisch initiierte Halogenierung des IB-PAS-Copolymers erzeugt wird.

Im US-Patent 5,162,445 ist ein bevorzugtes Copolymer das von Isobutylen und p-Methylstyrol, und dieses Copolymer wird bromiert, um ein Copolymer vorzusehen, bei dem ein Teil des p-Methylstyrolgehalts an der p-Methylgruppe bromiert ist. Das bromierte Copolymer ist im wesentlichen ein Polymer aus Isobutylen-p-Methylstyrol-p-Brommethylstyrol mit hohem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung. Die Benzyl-Bromatome sind unter milden Bedingungen in Gegenwart eines nucleophilen Reagenz sehr reaktionsfähig. Es wurde gefunden, daß ein breites Spektrum von funktionellen Gruppen am Ort der bromierten p-Methyl-Kohlenstoffatome der seitenständigen Phenylgruppen eingeführt werden kann, um zumindest einen Teil der Bromatome zu verdrängen, ohne daß die Hauptkettenstruktur zerstört oder das Molekulargewicht verändert wird und/oder die Molekulargewichtsverteilungs-Charakteristika der Hauptkette des Copolymers verändert werden.

Bisher wurden, wie berichtet wird, Styrol- bzw. styrolhaltige Polymere mit Lithium durch Umsetzung mit einer Alkyl-Lithiumverbindung, die aktiviert war mit N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA), metalliert, und das metallierte Derivat dann durch Umsetzung mit einem elektrophilen Reagenz in eine Vielzahl von funktionalisierten Derivaten umgewandelt. Harris et al., US-Patent 4,145,490 und Macromolecules 19, 2903-08 (1986), beschreiben die Metallierung von Copolymeren von Isobutylen mit Styrol und/oder einem metallierten Styrol mit Lithium als Mittel zum Einführen einer Funktionalität in das Copolymer, um es für die Polymerisation mit Pivalolacton vorzubereiten. Dieses von Harris et al. beschriebene Verfahren führt offenbar zum Einführen von Funktionalität am primären und tertiären Benzyl-Kohlenstoffatom einer methylierten Styrol-Comonomereinheit sowie an den Kohlenstoffatomen des aromatischen Rings. Es ist ein großer Überschuß an

Reagenz (Alkyl-Li/TMEDA) erforderlich, doch wird nur partielle Metallierung erreicht, und lange Reaktionszeiten sind einige der Nachteile, die mit dem Verfahren von Harris et al. verbunden sind. Doch scheint es, daß der mögliche Vorteil der Einhaltung des Verfahrens von Harris et al. als Mittel zum Einführen einer Funktionalität in die neuen, vom US-Patent 5,162,445 geoffenbarten IB-PAS-Copolymere mit dem bedeutenden Nachteil des Zerstörens der Kohlenwasserstoffnatur der Hauptkette dieses Copolymers durch Einführen von Lithium am tertiären Benzyl-Kohlenstoffatom der Copolymer-Hauptkette erreicht würde.

Es gab auch Berichte, die die Kombination von Alkylolithiumverbindung mit einem Alkoxid eines schwereren Alkalimetalls zur Bildung eines Reagenz betreffen, das als "Superbase" bezeichnet wurde, das sehr reaktiv bei der Durchführung von Metallierungsreaktionen in organischen Synthesen und in der Polymerchemie ist. Die Verwendung eines Superbase-Reagenz aus einem Alkylolithium und einem Kaliumalkoxid zur Metallierung aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Cumol zur Bildung einer metallierten Spezies, in der das Gegenion das schwerere Alkalimetall anstelle des Lithiums ist, wurde in Artikeln wie J. Organometallic Chemistry 28, 153-158 (1971); J. Organometallic Chemistry 326, 1-7 (1987); Tetrahedron Letters 32, 1483-86 (1991); Macromolecules 29, 6081 (1976) beschrieben.

Selbst in bezug auf so einfache aromatische Moleküle wurde über eine Vielzahl von metallierten Zwischenprodukten, wie von dem Produkt abgeleitet wird, das aus der Umsetzung des metallierten Zwischenproduktes mit Methyljodid resultiert, berichtet. Zusätzlich zu den Produkten, deren Strukturen nicht bestimmt wurde, umfassen die anderen Produkte der Metallierungsreaktion mit Alkyl-Li/K-Alkoxid-Superbase Strukturen, in denen ein Alkyl-Seitenketten-Kohlenstoffatom und/oder ein Kohlenstoffatom des aromatischen Rings metalliert ist.

Lochmann et al. in Poly. Mat. Sci. Eng. 69, 426-7 (1993) und Polymer Preprints 34(2), 588-9 (1993) haben die Metallierung von Homopolystyrol und einem dendritischen Polyether mit einem Alkyl-Li/Kalium-tert-pentoxid-Superbasereagenz als Mittel zum Einführen von Funktionalitäten beschrieben, wobei die funktionalisierten Polymermaterialien dann in Pfropfcopolymere oder multifunktionalisierte Dendrimere mit signifikant veränderten Eigenschaften umgewandelt werden können. Wieder wird berichtet, daß Hauptkettenmetallierung, d.h. Metallierung des tertiären Benzyl-Kohlenstoffatoms der Polymerhauptkette mit Alkylolithium/Kalium-tert-pentoxid-Superbasereagenz sogar in größerem Ausmaß auftritt als mit Alkylolithium/TMEDA-Reagenz, wie dem, das vorher von Harris et al. verwendet wurde. Die Metallierung solcher Hauptketten-Kohlenstoffatome würde die Kohlenwasserstoff-Natur der Polymerhauptkette der neuen, im US-Patent 5,162,445 beschriebenen Copolymermaterialien mit potentiell nachteiligen Effekten auf ihre chemische Inertheit zerstören. Weiter wird auch über ein beträchtliches Ausmaß von Metallierung an Kohlenstoffatomen der aromatischen Ringe mit dem Alkylolithium/Kalium-tert-pentoxid-Superbasereagenz berichtet.

Es war wünschenswert, einen Weg zu ersinnen, auf dem die neuen Copolymermaterialien in funktionalisierte Derivate umgewandelt werden können, ohne daß die inerte Kohlenwasserstoff-Struktur der Hauptkette des Copolymers verändert wird. In früheren Patenten von Frechét et al., US 5,840,810 und 5,670,581, wurde das IB-PAS-Copolymer des US-Patents 5,162,445 wirksam metalliert und funktionalisiert, indem einer Lösung des metallierten IB-PAS-Zwischenproduktes ein Elektrophil zugesetzt wurde. Eine solche Derivatisierung des IB-PAS-Copolymers funktionierte gut für viele Elektrophile, einschließlich Chlortrimethylsilan, bildete aber Gele oder vernetzte Materialien mit gewissen Elektrophilen, wie Allylbromid.

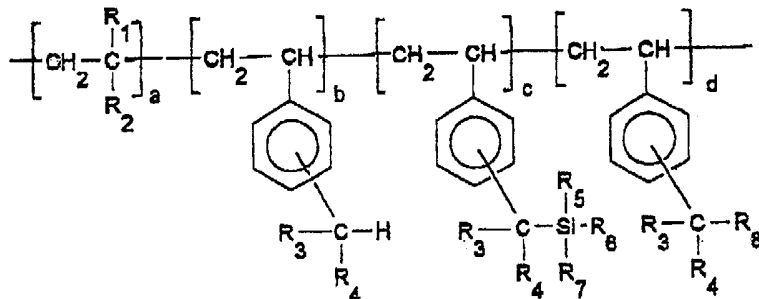
Im Falle des durch Umsetzung von Allylbromid mit dem metallierten IB-PAS-Copolymer erhaltenen Produktes nimmt man an, daß die Gelbildung aus einer Metall-Halogen-Austauschreaktion und/oder anionischer Polymerisation der Allylgruppe resultiert. Allylbromid könnte mit dem metallierten Copolymer reagieren, um ein bromiertes Copolymer und ein Metallallyl zu geben. Die Allylgruppe könnte anionisch polymerisieren, initiiert durch das Benzyl-Bromid oder durch die Superbase-Reaktionsbedingungen.

Es ist auch bekannt, daß Vinylsilan- und Allylsilanderivate anionische Polymerisationen eingehen. Siehe Garn et al., Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 34(1), 548-9 (1993), Obu et al., Polym. J. 24(12), 1409-17 (1992). Von Vinyl- und Allylsilanderivaten hätte man ebenfalls erwartet, daß sie unter den Metallierungsreaktionsbedingungen aus US-Patent 5,840,810 ein Gel bilden.

Es war wünschenswert, einen Weg zu finden, auf dem Vinyl- oder Allylfunktionalität an den

primären Benzyl-Kohlenstoffatomen von Alkylstyrol-Polymeren, insbesondere an den p-Methylgruppen der Phenylgruppen der IB-PAS-Copolymeren einzuführen ist, ohne daß sich ein Gel bildet und ohne daß die inerte Kohlenwasserstoffstruktur der Copolymer-Hauptkette verändert wird.

Zusammensetzung der Erfindung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine ein Copolymer umfassende Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer die folgende Formel besitzt,



worin a im Bereich von 1 bis 70000, b im Bereich von 0 bis 7000, c im Bereich von 1 bis 7000 und d im Bereich von 1 bis 70000 ist, vorzugsweise  $a > b+c+d$ ,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,  $R_5$  Alkenyl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen ist,  $R_6$  und  $R_7$  unabhängig Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen sind und  $R_8$  Carboxy- oder Hydroxy-substituiertes Alkyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise  $C_1$ - $C_5$  Carboxyalkyl oder Hydroxyalkyl. Weiters betrifft diese Erfindung ein vernetztes Produkt, das aus dieser Zusammensetzung durch Bestrahlen oder in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators erhalten wird.

Das Verfahren zur Herstellung dieses funktionalisierten Copolymers beinhaltet, daß ein Alkylstyrol-Polymer oder -Copolymer, einschließlich des im US-Patent 5,162,445 beschriebenen Isobutyl-p-Alkylstyrol-Copolymers, am primären Benzyl-Kohlenstoffatom der Alkylgruppe des Styrol-Monomers funktionalisiert werden kann, ohne daß die Hauptketten-Mikrostruktur des Polymers oder Copolymers, das Molekulargewicht oder die Molekulargewichtsverteilung oder die Natur der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings der zur Polymer- oder Copolymer-Hauptkette seitenständigen aromatischen Gruppe signifikant verändert wird. Das Verfahren umfaßt das Mischen des Alkylstyrol-Polymers, während es in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in Lösung ist, mit einer Superbase. Die Superbase wird durch Wechselwirkung einer Alkylolithiumverbindung mit einem oder mehreren Alkoxiden von Alkalimetall mit höherem Atomgewicht gebildet, um eine metallierte Spezies zu bilden, wobei das Gegenion das Alkalimetall mit dem höheren Atomgewicht (Na, K, Rb, Cs) ist, das sich am primären Benzyl-Kohlenstoff-Platz des Styrol-Monomers (bzw. styrolhaltigen Monomers) befindet. Die gewünschte metallierte Polymerspezies wird sehr schnell gebildet, innerhalb von Minuten, wodurch es möglich wird, die gewünschte metallierte Polymerspezies in einem Durchlaufverfahren herzustellen. Das metallierte Polymer kann mit einem elektrophilen Halogendialkylalkenylsilan-Reagenz in Kontakt gebracht werden, um das metallierte Polymer in ein Derivat umzuwandeln, das die ethylenisch ungesättigte funktionelle Gruppe kovalent über das Dialkylsilan an das Benzyl-Kohlenstoffatom der Alkylgruppe der zur Polymerhauptkette seitenständigen aromatischen Gruppe gebunden hat.

Die Bedingungen der Metallierungsreaktion des Polymers hinsichtlich des Molverhältnisses der Alkylolithiumverbindung zum Molgehalt der Alkylstyrol-Einheiten des Polymers, des Molverhältnisses des schwereren Alkalimetall-Alkoxids zur Alkylolithiumverbindung und der Temperatur der Metallierungsreaktion werden so gewählt, daß das Auftreten der Metallierungsreaktion an den Stellen der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings minimiert wird, während die Metallierung an den Stellen des primären Benzyl-Kohlenstoffatoms maximiert wird.

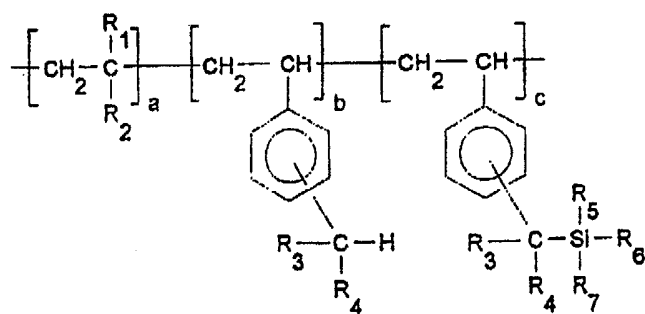
Das tertiäre Benzyl-Kohlenstoffatom des Polymers wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht metalliert (und danach funktionalisiert), und daher wird die anfängliche Mikrostruktur der Polymerhauptkette in den funktionalisierten Derivaten beibehalten, die als Produkt der Durchführung dieses Verfahrens resultieren. Weiters kann durch geeignete Wahl der obigen Bedingungen, gekoppelt mit der Wahl des Kations der Superbase (Na, K, Rb oder Cs), die Metallierung der

Stellen der Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe auf ein Ausmaß reduziert werden, das insignifikant ist und/oder im wesentlichen eliminiert ist, wodurch das Einführen von Funktionalitäten an diesen Stellen im Endprodukt reduziert oder eliminiert ist. Noch weiter kann in bezug auf den p-Alkylstyrolgehalt des Polymers der Grad der Metallierung und somit der Funktionalisierung in jedem gewünschten Maß erreicht werden, auf Wunsch bis zu im wesentlichen 100 Prozent. Die Metallierungsreaktion kann in bezug auf die Vollständigkeit und Spezifität der Reaktion mit den metallierten Benzyl-Stellen im Vergleich zu metallierten aromatischen Stellen in relativ kurzer Zeit, im allgemeinen weniger als 10 Minuten, und ohne die Notwendigkeit der Verwendung eines substantiellen Überschusses des Superbase-Reagenz in optimalem Ausmaß durchgeführt werden. Zusätzlich dazu, daß es die Herstellung des metallierten Polymers in einem kontinuierlichen Durchlaufverfahren ermöglicht, erlaubt das auch die Verwendung kleinerer Mengen Halogensilan-Reagenzien für die Behandlung des metallierten Polymers in situ, um es in ein mit Ungesättigtheit funktionalisiertes Polymerprodukt umzuwandeln. Alternativ kann das metallierte Polymer gewonnen und zu einem späteren Zeitpunkt unter geeigneten Bedingungen mit dem Halogensilan-Reagenz behandelt werden. Da die in das Polymer über das metallierte Polymer eingeführte Ungesättigtheitsfunktionalität durch die Verwendung eines Halogendialkylsilan-Reagenz eingeführt wird, ist es jetzt möglich, ethylenisch ungesättigte funktionelle Gruppen in Isobutylen-p-Alkylstyrol-Copolymer im wesentlichen ohne Gelbildung einzuführen.

Demgemäß wird in einer Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung des funktionalisierten Polymers ein Verfahren zum Einführen ethylenisch ungesättigter Funktionalität in ein Alkylstyrolpolymer, vorzugsweise ein Copolymer eines Isoolefins und eines Alkylstyrols, hauptsächlich an dem primären Benzyl-Kohlenstoffatom vorgesehen, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: Bilden einer Lösung des Polymers in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel; Zusetzen eines Alkalimetall-Alkoxids und einer Alkylolithiumverbindung zu der Polymerlösung, um eine Lösung eines metallierten Zwischenproduktes zu bilden; Zusetzen von Halogendialkylalkenylsilan zu der Lösung des metallierten Zwischenproduktes, um ein Alkenylsilanderivat des Polymers zu erhalten. Das Halogendialkylalkenylsilan hat vorzugsweise die Formel  $X-Si(R_5)(R_6)(R_7)$ , worin X Halogen ist,  $R_5$  ein ethylenisch ungesättigtes Alkyl mit 2 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist und  $R_6$  und  $R_7$  unabhängig Hydrocarbylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen sind.

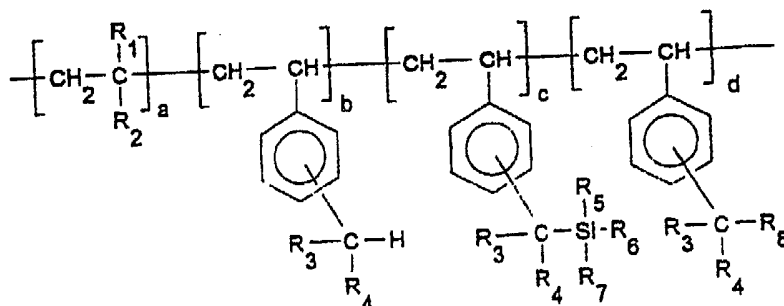
Das Verfahren kann auch den Schritt des Bestrahlsens des Alkenylsilanderivats oder der "Härtung" des Alkenylsilanderivats in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators, um die Vernetzung zu bewirken, beinhalten.

Gemäß dem vorhin beschriebenen Verfahren wird auch ein statistisches Copolymer erhalten, dargestellt durch die empirische Formel:



worin "a" im Bereich von 1 bis 70000, "b" im Bereich von 0 bis 7000 und "c" im Bereich von 1 bis 7000 liegt, vorzugsweise  $a > b+c$ ,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig  $C_1$ - $C_5$ -Alkylgruppen sind;  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe sind;  $R_5$  Alkenyl mit 2 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise Vinyl oder Allyl, und  $R_6$  und  $R_7$  unabhängig Alkyl oder Alkenyl mit bis zu etwa 30 Kohlenstoffatomen sind.

Es wird auch ein statistisches Copolymer erhalten, dargestellt durch die empirische Formel:



worin "a" im Bereich von 1 bis 70000, "b" im Bereich von 0 bis 70000 und "c" im Bereich von 1 bis 70000 und "d" im Bereich von 1 bis 70000 liegt, vorzugsweise  $a > b+c+d$ ,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig  $C_1$ - $C_5$ -Alkylgruppen sind;  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen sind;  $R_5$  Alkenyl mit 2 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise Vinyl oder Allyl,  $R_6$  und  $R_7$  unabhängig Alkyl oder Alkenyl mit bis zu etwa 30 Kohlenstoffatomen sind und  $R_8$  Carboxyl Carboxy- oder Hydroxy-substituiertes Alkyl mit bis zu etwa 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise  $C_1$ - $C_5$  Carboxyalkyl oder Hydroxyalkyl ist.

Vorzugsweise ist das Alkalimetall eines von Natrium, Kalium oder Cäsium. Vorzugsweise ist das Alkylstyrol p-Alkylstyrol. Beim Metallieren gibt es eine kleine Menge Metallierung am aromatischen Ring. Vorzugsweise beträgt die Benzyl-Metallierung mehr als 60% und die Ring-Metallierung weniger als 10%, bevorzugter beträgt die Benzyl-Metallierung mehr als 80% und die Ring-Metallierung weniger als 5%. In einer anderen Ausführungsform beträgt die Benzyl-Metallierung mehr als 50%, vorzugsweise mehr als 90%, die Ring-Metallierung beträgt vorzugsweise weniger als 10%, bevorzugter weniger als 5%, am bevorzugtesten weniger als 3%.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung: Die bevorzugten Alkylstyrolpolymere, die für die Metallierung-Funktionalisierung geeignet sind, sind Monoisolefin-p-Alkylstyrol-Copolymere, wie sie im US-Patent 5,162,445 beschrieben werden, dessen Offenbarung hier durch Bezugnahme zum Inhalt gemacht wird, als ob es hier vollständig dargelegt und beschrieben wäre. Die Copolymere von besonderem Interesse und somit die bevorzugten Copolymere sind die von Isobutylen (IB) und p-Alkylstyrol (PAS), insbesondere die von Isobutylen und p-Methylstyrol (PMS), die hier im folgenden als IB-PMS-Copolymer bezeichnet sein können. Von diesen IB-PMS-Copolymeren sind die bevorzugtesten die IB-PMS-Copolymere, die elastomere Eigenschaften zeigen, wobei diese im allgemeinen einen Gehalt in Gewichtsprozent an IB-Monomereinheiten von etwa 99,5 bis etwa 50 und einen Gehalt an PMS-Monomereinheiten von etwa 0,5 bis etwa 50 Gew.-% haben. Im allgemeinen haben die elastomeren IB-PMS-Copolymere ein Zahlenmittel-Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 500 oder mehr, vorzugsweise 25000 oder mehr, bis hin zu etwa 2000000, und ihre Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) beträgt weniger als 6,0, vorzugsweise weniger als 4,0, am bevorzugtesten weniger als 2,5.

Die funktionalisierten Alkylstyrol-Copolymere können über die Hydrosilanreaktion unter Verwendung eines Edelmetallkatalysators, wie eines Platinkatalysators wie z.B.  $H_2PtCl_6$  „gehärtet“ werden. Die funktionalisierten Alkylstyrol-Copolymere können auch durch Bestrahlung, mit oder ohne Photokatalysator, vernetzt werden. Diese vernetzten Materialien sind als Beschichtungen, Klebstoffe oder dergleichen nützlich. Beispielsweise können Copolymere verwendet werden, um Textilien zu behandeln, um die Feuchtigkeitsaufnahme, die Ablöseeigenschaften und die Wärme-regulierungseigenschaften von Textilien zu verbessern, um aus den Textilien hergestellte Kleidung angenehmer zu machen. Die Homopolymere und Copolymere können auch als Entfettungsmittel; als Prepolymere für Keramik; als Denaturierungsmittel für verschiedene Polymere; als Rohmaterialien für Sonderelastomere; als Oberflächenbehandlungsmittel; als Photoresists mit guter Trocken-ätzbeständigkeit und dergleichen verwendet werden.

Die elastomeren IB-PMS-Copolymere sind, wenn sie funktionalisiert werden, speziell nützlich und erwünscht als compoundingierte Kautschukzusammensetzungen und als Mischungskomponenten für die Herstellung von Mischzusammensetzungen mit anderen thermoplastischen und/oder elastomeren Polymeren, die bei der Herstellung von Karkasse, Seitenwand, Lauffläche und anderer Komponenten von Luftreifen mit überlegenen Leistungs-Charakteristika verwendet werden. Die

funktionalisierten elastomeren IB-PMS-Copolymere können auch als Klebstoffe, Beschichtungen, zur Oberflächenbehandlung und dergleichen verwendet werden.

Das Superbase-Metallierungsreagenz: Das zum Behandeln des IB-PMS-Copolymers zur Bildung seines metallierten Gegenstücks verwendete Reagenz ist das durch die Reaktion einer Alkyllithiumverbindung (AkLi) und eines Alkoxids (AkOM) von einem oder mehreren schwereren Alkalimetallen (M ist eines von Na, K, Rb oder Cs) in einem neutralen, unpolaren Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel erhaltene Produkt.

Die Alkyllithiumverbindung: Ein Kriterium für die Auswahl der zur Bildung der Superbase verwendeten Alkyllithiumverbindung besteht darin, eine auszuwählen, in der das Alkan-Analoge der Alkyllithiumverbindung einen  $pK_a$ -Wert hat, der größer als der  $pK_a$ -Wert der C-H-Bindung eines primären Benzyl-Kohlenstoffatoms ist.

Die Alkalimetallalkoxid-Verbindung: Das schwerere Alkalimetall-Alkoxidreagenz kann durch Umsetzung von Natrium- (Na), Kalium- (K), Rubidium- (Rb) oder Cäsiummetall (Cs) oder Mischungen davon mit einem Alkanol in einem unpolaren Lösungsmittel hergestellt werden. Die Alkoxystruktur (AkO) des Alkalimetallalkoxid-Reagenz entspricht dann dem Alkanol (AkOH), aus dem es hergestellt wurde. Unter den Alkalimetallalkoxid-Reagenzien, die für die Durchführung des Verfahrens nützlich sind, sind die, die aus der Umsetzung eines Alkalimetalls mit Isopropanol, sec-Butanol, tert-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, tert-Pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 2-Methyl-2-hexanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 1 (-)-Menthol, Heptanol, 3-Methyl-3-hexanol, 2-Ethyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-hexanol, 2-Propyl-2-pentanol, 2-Isopropyl-2-pentanol, 3-Propyl-3-pentanol, 3-Isopropyl-3-pentanol, Methanol und dergleichen resultieren. Im allgemeinen wird es wegen der Einfachheit der Aufarbeitung vorgezogen, ein Alkalimetallalkoxid-Reagenz und einen Alkanol-Vorläufer davon zu verwenden, die in einem Kohlenwasserstoff-Medium löslich sind. Die am meisten bevorzugten Alkalimetallalkoxid-Reagenzien sind die Reaktionsprodukte von Alkalimetall mit 2-Ethyl-2-hexanol (2EtHexOH), Menthol (MenOH) und tert-Pentanol (t-PeOH).

Bildung der Superbase: Lösungsmittel, die für die Bildung des Alkyllithiums, Alkalimetallalkoxids und/oder der Superbase, die aus der Wechselwirkung zwischen diesen resultiert, verwendet werden können, sind neutrale unpolare Flüssigkeiten, wie vorzugsweise Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit Siedepunkten im Bereich von etwa 0°C bis etwa 200°C. Wenn das passend ist, können höhere oder niedrigere Temperaturen angewendet werden. Das Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel kann ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff sein und ist vorzugsweise ein Kohlenwasserstoff, in dem das IB-PMS-Copolymer zumindest im Ausmaß von etwa 2 Gew.-% löslich ist. Unter den geeigneten Lösungsmitteln schließen bevorzugte Lösungsmittel Pentan, n-Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und dergleichen ein.

Das Superbase-Reagenz kann getrennt von der Polymerlösung bereitete werden, der es später zugesetzt wird, oder es kann in situ in der Polymerlösung durch Zugabe der Alkyllithium- und Alkalimetallalkoxid-Verbindungen zu der Polymerlösung gebildet werden. Wenn es in situ in der Polymerlösung gebildet wird, wird es vorgezogen, zuerst das Alkalimetallalkoxid und danach die Alkyllithiumverbindung zuzusetzen. Die molare Menge Superbase ist gleich der molaren Menge Alkyllithium, die bei ihrer Herstellung verwendet wird.

Reaktionsbedingungen für die Metallierung: In bezug auf das Maß, in dem das Alkylbenzyl-Kohlenstoffatom im Vergleich zu Kohlenstoffatomen des aromatischen Rings der Styrol-Einheit (bzw. styrolhaltigen Einheit) des IB-PAS-Copolymers metalliert wird, zeigte sich, daß die folgenden Reaktionsparameter signifikanten Einfluß auf den Verlauf und die Natur der Reaktion haben: (1) das Molverhältnis der Superbase-Verbindung zum Styrol-Comonomergehalt des Copolymers; (2) das Molverhältnis der Alkyllithiumverbindung zur Alkalimetallalkoxid-Verbindung, die bei der Herstellung der Superbase verwendet werden; (3) die Natur des Alkalimetallatoms (M), das für die Superbase verwendet wird; (4) die Temperatur der Polymerlösung während der Metallierungsreaktion; (5) die Natur der Alkyleinheit der Alkyllithiumverbindung, die für die Herstellung der Superbase gewählt wird; und (6) die Mischungsbedingungen, unter denen die Metallierungsreaktion durchgeführt wird. Bei geeigneter Wahl der Bedingungen kann die Metallierungsreaktion bis zur im wesentlichen vollständigen Metallierung des Styrolgehalts des Copolymers fortschreiten. Die Reaktion des tertiären Benzyl-Kohlenstoffatoms - d.h. des Benzyl-Kohlenstoffatoms in der Hauptkette des Polymers - erfolgt nicht oder in so geringem Ausmaß, daß sie mit  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Standardanalysen im wesentlichen nicht nachweisbar ist.

Das Molverhältnis von Superbase zu den p-Alkylstyrol umfassenden Copolymeren kann im Bereich von etwa 1 bis etwa 2 sein, wobei 2,0 bevorzugt ist. Mengen von Alkylolithium in einem Molverhältnis zum Gehalt an Styrol-Comonomer von mehr als 2,0 können verwendet werden. Im allgemeinen können Mengen der Superbase, die das Verhältnis 2:1 überschreiten, unerwünscht sein, weil solche Mengen die Menge an nucleophilem Silanreagenz erhöhen, das erforderlich ist, in situ metalliertes Copolymer zu behandeln, um es in ein mit Ungesättigtheit funktionalisiertes Produkt umzuwandeln. Die Menge an Alkalimetallalkoxid, die bei der Herstellung des Superbase-Reagenz verwendet wird, kann als Molverhältnis zu der verwendeten Menge Alkylolithium im Bereich von etwa 1 bis etwa 5, vorzugsweise etwa 1,1 bis etwa 3,0, bevorzugter bei oder um 3,0 sein. Im allgemeinen wird es vorgezogen, einen Überschuß an Alkalimetallalkoxid im Verhältnis zum Alkylolithium zu verwenden, wobei ein Molverhältnis von Alkalimetallalkoxid zum Alkylolithium von etwa 3:1 für die Bildung der Superbase bevorzugt wird. Innerhalb dieser Bereiche erhält man den höheren Grad der Metallierung mit dem größten Grad der Spezifität an der primären Benzyl-Position im Vergleich zu aromatischen Kohlenstoff-Stellen, wobei die Molverhältnisse von AkLi/AkOM/Styrol-Copolymergehalt in der Größenordnung von 2/6/1 sind.

Wenn die Alkylolithium- und die Alkalimetallalkoxidverbindung in bevorzugten Mengen eingesetzt werden, ergibt sich weiter der höchste Grad der Metallierung der Benzyl-Kohlenstoff-Stelle der p-Alkylgruppe des Styrol-Comonomers mit dem höchsten Grad der Spezifität im Vergleich zu den aromatischen Kohlenstoff-Stellen, wenn das Alkalimetall des Alkalimetallalkoxidreagenz Cäsium (Cs) ist, wonach Kalium (K) kommt, und am wenigsten bevorzugt ist Natrium (Na). Innerhalb des Gehalts der bevorzugten Cs- und K-Alkoxide wird der höchste Grad spezifischer Metallierung der Benzyl-Kohlenstoff-Stelle der p-Alkylgruppe der Styrol-Comonomereinheit verwirklicht, wenn das Alkylolithiumreagenz eines ist, in dem das Li-Atom mit einem sekundären Kohlenstoffatom der Alkyleinheit statt mit einem tertiären Kohlenstoffatom assoziiert ist.

Bevorzugte Superbasen für die Metallierung eines Isobutyl-p-Alkylstyrol-Copolymers sind die von s-Butyllithium und t-PeOK oder 1 (-)-MenOCs. Am meisten bevorzugt ist 1 (-)-MenOCs. In diesem Metallierungssystem schreitet die Metallierungsreaktion über einen breiten Temperaturbereich voran, der sich von gerade oberhalb des Gefrierpunktes des verwendeten Lösungsmittels bis gerade unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels erstreckt. Das Ausmaß und die Spezifität, mit denen die Metallierungsreaktion fortschreitet, scheint von der Temperatur, bei der sie durchgeführt wird, nicht dramatisch beeinflusst. Die Metallierungsreaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen -78°C und 65°C, zweckmäßigerweise 20-50°C, bevorzugter etwa bei Raumtemperatur - d.h. etwa 20-25°C - durchgeführt.

Die Metallierungsreaktion schreitet relativ schnell voran, wobei die Zeit typischerweise in der Größenordnung von Minuten, wie etwa 2 bis 30 Minuten liegt, wobei vorzugsweise etwa 15 Minuten die Zeit sind, in der die Reaktion zum optimalen Ausmaß fortschreitet. Reaktionszeiten von mehr als 60 Minuten sind nicht erforderlich und können in manchen Fällen die Qualität des resultierenden Produktes im Vergleich zum Optimum, das andernfalls durch eine kürzere Reaktionszeit erreicht wird, vermindern.

Funktionalisierung des metallierten Produktes: Das Halogendialkylalkenylsilan und jedwedes andere elektrophile Reagenz, rein oder in Lösung, werden der das metallierte Isoolefin-p-Alkylstyrol-Copolymer enthaltenden Lösung zugesetzt, um es in das Produkt mit den seitenständigen Alkenyldialkylsilan-Einheiten umzuwandeln.

Das Halogendialkylalkenylsilan hat die allgemeine Formel  $X-Si(R_5)(R_6)(R_7)$ , worin X Halogen ist, vorzugsweise Chlor oder Brom; und  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  Hydrocarbylgruppen mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens eine dieser Gruppen ethylenische Ungesättigtheit aufweist.  $R_5$  ist vorzugsweise Alken wie Vinyl oder Allyl und  $R_6$  und  $R_7$  sind vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder dergleichen. Spezifische repräsentative Beispiele des Silanreaktanten schließen Chlordimethylvinylsilan, Chlordimethylallylsilan, Chlordimethylbuta-1,3-dienylsilan und dergleichen ein.

(Ein) zusätzliche(s) elektrophile(s) Reagenz(ien) kann (können) mit dem Silanreaktanten inkludiert sein oder schrittweise mit dem metallierten Zwischenprodukt umgesetzt werden, und zwar vor oder nach dem Silanreaktanten. Ein elektrophiles Reagenz ist eines, das imstande ist, mit einem metallierten Polymer durch Addition (wie im Falle von  $CO_2$ ) oder durch Verdrängung (wie im Falle von Alkylhalogenid) zu reagieren.

Weitere Beispiele für Elektrophile, die zur Reaktion durch Addition befähigt sind, sind Ethylenoxid, Ethylensulfide, Ketone, Aldehyde, Ester, cyclische Alkylensulfide und dergleichen, Isocyanate und dergleichen. Weitere Beispiele für Elektrophile, die zur Reaktion durch Verdrängung befähigt sind, schließen Acylhalogenide, Trialkylsilylchlorid, Sulfonylhalogenide und dergleichen ein.

Das elektrophile Reagenz fügt sich an die Benzyl-Kohlenstoffatome der p-Alkylgruppe, um selbst die funktionelle Gruppe der Produktzusammensetzung zu bilden - wie im Falle von Kohlendioxid, um eine funktionelle Carbonsäure-Gruppe zu bilden, oder Dimethylcarbonat, um eine funktionelle Methylcarboxylat-Gruppe zu bilden -, oder um eine vorher vorhandene funktionelle Gruppe in die Produktzusammensetzung hineinzutragen - wie im Falle von Chlordimethylvinylsilan, um eine seitenständige Silyl-2,2-dimethyl-2-vinylmethyl-Gruppe zu bilden.

Die aus der Umsetzung eines metallierten Copolymers eines Isoolefins und eines p-Alkylstyrols mit einem Halogendialkylalkenylsilan-Reagenz resultierende Zusammensetzung ist ein neues Copolymer oder Tetrapolymer. Wenn das Copolymer nicht im vollen Ausmaß des p-Alkylstyrol-Comonomer-Gehalts metalliert wird, ist das aus der Umsetzung mit dem Silanreagenz resultierende Produkt ein Terpolymer von Isoolefin-p-Alkylstyrol-p-Dialkylsilaalkenylstyrol, worin der Ausdruck "p-Dialkylsilaalkenylstyrol" die Comonomerzusammensetzung bedeutet, die aus der Reaktion eines metallierten p-Alkylstyrol-Comonomers mit dem elektrophilen Silanreagenz resultiert. Obgleich hier auf das Alkylstyrol als p-Alkyl Bezug genommen wird, kann man auch m-Alkyl und/oder o-Alkyl verwenden.

Diese Polymere werden in Reifen, bei der Herstellung von Polymermischungen, bei der Herstellung von technischen Kunststoffmischungen, bei der Herstellung von Luftbarrieren und bei der Herstellung von Klebstoff- und Dichtungsmaterialien, Beschichtungen, mechanisch geformten Artikeln, bei der Textilbehandlung, als Entfettungsmittel, keramische Prepolymere, Denaturierungsmittel und Photoresists verwendet. Weiters kann Material mit niedrigem Molekulargewicht als Additiv für Öle und andere oligomere Fluide nach der Funktionalisierung via Metallierung verwendet werden.

**Beispiel 1:** Gereinigtes und vakuumgetrocknetes Isobutyl-p-Methylstyrol-Copolymer wurde in trockenem Cyclohexan gelöst, und die homogene Lösung wurde umgerührt. Die Konzentration des Polymers in dieser Lösung war 5 g pro 60 ml (8,33% w/v). Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, unter Argonatmosphäre gehalten, und zugesetzt wurden 56 ml einer ungefähr 0,35 molaren Lösung Kalium-tert-pentoxid in Cyclohexan, etwa 2 Mol-Äquivalente seitenständige p-Methylgruppen, bei Raumtemperatur. Nach der Zugabe des Alkalimetallalkoxids wurden 6 ml einer ungefähr 1,3 molaren Lösung sec-Butyllithium in Cyclohexan zugesetzt. Die Farbe der Lösung änderte sich fast sofort von farblos auf tiefrot. Man ließ die Reaktion 15-20 min fortschreiten. Dann wurden 6 ml reines Chlordimethylvinylsilan zugesetzt, ungefähr 1,5 Äquivalente der gesamten Base.

Nach dem Quenchen wurden sofort 2-3 ml Wasser zugesetzt. Das Gemisch wurde in einen Scheidetrichter transferiert, gründlich mit Wasser und dann mit Aceton/Wasser (80/20 v/v) gewaschen, um Verunreinigungen vollständig zu entfernen. Die Lösung wurde auf etwa 2/3 des Volumens eingeeengt und in Aceton ausgefällt. Das Produkt wurde im Vakuum bei 70-80°C einen Tag lang getrocknet und durch  $^1\text{H-NMR}$  und GPC charakterisiert. Die funktionelle Konversion war etwa 1/3 der gesamten p-Methyl-Gruppen.

Das IB-PMS-Ausgangscopolymer hatte gemäß  $^1\text{H-NMR}$  etwa 87,4 Mol-% IB und 12,6 Mol-% PMS;  $M_n$  5640,  $M_w$  12.100 und MWD 2,14 gemäß GPC. Nach der Metallierung und Silylierung hatte das Vinylsilanderivat gemäß  $^1\text{H-NMR}$  etwa 87,4 Mol-% IB, 7,8 Mol-% PMS und 4,8 Mol-% p-Silyl-(2,2-dimethyl-2-vinyl)methylstyrol;  $M_n$  7840,  $M_w$  19.100 und MWD 2,55 gemäß GPC. Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten wird das gleiche Ergebnis erhalten, unabhängig davon, ob das Silan/PMS-Verhältnis aus dem integralen Verhältnis Benzyl- $\text{CH}_3$  und Phenylring oder aus dem integralen Verhältnis Dimethylsilyl und Phenylring berechnet wird. Auch die integralen Verhältnisse von Benzyl- $\text{CH}_2$ , Silyldimethyl und Silylvinyl passen gut, was nahelegt, daß es während der Reaktion zu keiner Vernetzung kommt.

Diese NMR-Daten zeigen, daß die reaktive Vinylgruppe beim Quenchen des metallierten Zwischenproduktes intakt bleibt. Obwohl Vinylgruppen empfindlich gegenüber anionischer Polymerisation sind, bleiben sie in diesem Beispiel gut erhalten. Der leichte Anstieg im Molekulargewicht beruht wahrscheinlich auf dem Verlust kleiner Mengen von Fraktionen mit niedrigem Molekular-

gewichtet während des Waschens, Ausfällens und der Gewinnung des Produktes. Das Produkt war gelfrei.

Beispiel 2: Die Vorgangsweise des Beispiels 1 wurde ähnlich durchgeführt, wobei Chlordimethylallylsilan anstelle des Vinylhomologen verwendet wurde. Etwa 57% der p-Methylgruppen wurden in das entsprechende Allylsilan-Derivat p-Silyl-(2,2-dimethyl-2-allyl) verwandelt. Basierend auf den integralen Benzyl-Methyl/Silyldimethyl-Verhältnissen gemäß  $^1\text{H-NMR}$  war die Umwandlung 56,8%; basierend auf dem integralen Allylproton/Phenylproton Verhältnis 57,1%. Es gibt in den GPC-Ergebnissen keinen Hinweis auf Vernetzung,  $M_n$  7370,  $M_w$  15.700, MWD 2,09.

Beispiel 3: Die Vorgangsweise der Beispiele 1-2 wurde ähnlich eingehalten, außer daß man  $\text{CO}_2$ -Gas durch die Lösung des metallierten Zwischenprodukts perlen läßt, um es mit etwa der Hälfte der metallierten Methylstyrol-Einheiten umzusetzen, und dann wird die Hälfte der früheren Menge Chlordimethylvinylsilan- oder Chlordimethylallylsilan-Lösung zugesetzt. Das resultierende Copolymer enthält Carbonsäure- und Vinyl- oder Allyl-Funktionalität an den Methylgruppen des p-Methylstyrols, d.h. Tetrapolymer von IB, PMS, PMS-COOH und PMS-Si-Me<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> oder PMS-SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>.

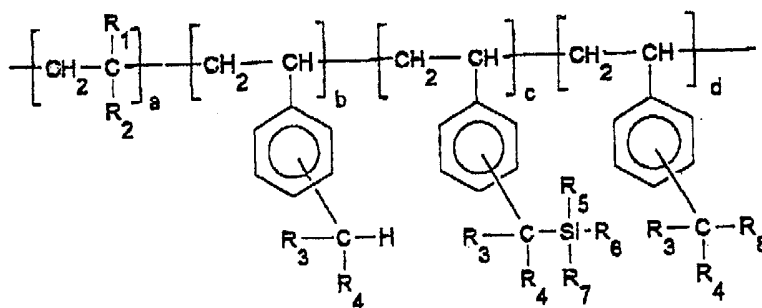
Beispiel 4: Das Beispiel 3 wird wiederholt, aber mit Ethylenoxid-Gas anstelle von  $\text{CO}_2$ . Die resultierenden Tetrapolymere sind IB/PMS/PMS-EtOH/PMS-SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> und IB/PMS/PMS-EtOH/PMS-SiMe<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>.

Beispiel 5: Das Beispiel 3 wird wiederholt, aber mit Formaldehyd-Gas anstelle von  $\text{CO}_2$ . Die resultierenden Tetrapolymere sind IB/PMS/PMS-MeOH/PMS-SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> und IB/PMS/PMS-MeOH/PMS-SiMe<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>.

Vergleichsbeispiel: Die Vorgangsweise der Beispiele 1 und 2 wurde ähnlich eingehalten, wobei Allylbromid anstelle der Silanverbindung verwendet wurde. Das resultierende Produkt bildete ein Gel, und GPC zeigte bimodale MWD, die Vernetzung und/oder Allylpolymerisation anzeigt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Zusammensetzung, die ein statistisches Copolymer umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer die Formel:



besitzt, worin a im Bereich von 1 bis 70000, b im Bereich von 0 bis 7000, c im Bereich von 1 bis 7000 und d im Bereich von 1 bis 70000 ist, vorzugsweise  $a > b+c+d$ ,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,  $R_5$  Alkenyl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen ist,  $R_6$  und  $R_7$  unabhängig Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen sind und  $R_8$  Carboxy- oder Hydroxy-substituiertes Alkyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Carboxyalkyl oder Hydroxyalkyl.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_5$  Vinyl oder Allyl ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff und  $R_6$  und  $R_7$  Methyl sind.
4. Vernetztes Produkt, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Produkt durch Bestrahlen der Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder durch "Härten" der Zusammensetzung nach Anspruch 1 in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators erhalten wird.

**AT 410 092 B**

**KEINE ZEICHNUNG**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55