

von Nickelcarbonyl auf Methallylchlorid in methanolischer Lösung leicht herstellbar ist.

Die Polymerisation wird in ähnlicher Weise wie bei den Isoolefinen ausgeführt. Vorteilhaft setzt man ein tiefsiedendes Verdünnungsmittel, z.B. Propan, Butan oder Methylchlorid, zu und kühlt die umzusetzende Lösung auf -40 bis -80° . Es empfiehlt sich beim 2.5-Dimethylhexadien-(1.5) nicht, noch unterhalb -80° zu polymerisieren, da sein Erstarrungspunkt bei -75° liegt und es dann bereits vor der Polymerisation als fester Kristallbrei ausfallen würde.

In die auf -40 bis -80° gekühlte Mischung aus Diolefin und Verdünnungsmittel gibt man den Katalysator, beispielsweise Borfluorid, gasförmig oder auch gelöst, z.B. in Methylchlorid. Zweckmäßig leitet man im ersten Fall eine über Tetrachlorkohlenstoff abgesperrte Menge gasförmiges Borfluorid langsam in die zu polymerisierende Mischung ein.

Die sofort einsetzende Polymerisation verläuft unter starker Wärmeentwicklung. Durch kräftiges Kühlen wird die Temperatur möglichst konstant gehalten. Das Polymerisat scheidet sich in fester Form ab. Das Ende der Polymerisation ist am Nachlassen der Wärmeentwicklung zu erkennen. Sobald der größte Teil des Diens polymerisiert ist, wird die Polymerisation zweckmäßig abgebrochen, beispielsweise durch Zugabe eines Alkohols oder eines anderen Mittels, das die Wirkung des Katalysators lähmt.

Bei dem vorliegenden Verfahren werden neuartige helle, leinölverträgliche Harze erhalten. Sie sind in aliphatischen, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, löslich, unlöslich dagegen in Alkoholen, Estern und niederen Ketonen. Durch geeignete Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Temperatur, der Reinheit des zu

polymerisierenden Diens usw., lassen sich die Eigenschaften der Produkte etwas ändern. Die erzeugten Harze können vorzugsweise in der Lackindustrie verwendet werden.

Beispiel.

In ein Reaktionsgefäß werden zu 200 ccm verflüssigtem Propan unter Rühren und Kühlen 110 g 2,5-Dimethylhexadien-(1,5) gegeben. Nach Abkühlen der Mischung auf -75 bis -80° wird langsam Borfluorid, das in einer Gasburette über Tetrachlorkohlenstoff abgesperrt ist, so eingeleitet, daß nach etwa 5 bis 10 Minuten 2000 bis 3000 ccm gasförmiges Borfluorid zugegeben sind. Der Beginn der Polymerisation ist am Temperaturanstieg erkennbar. Während der Borfluoridzugabe wird kräftig gekühlt und erforderlichenfalls die Borfluoridzugabe einige Zeit unterbrochen. Die weitere Einwirkung des am Schluss der Polymerisation vorhandenen Katalysators wird durch Zusatz von Methanol abgebremst und gleichzeitig das als Lösungsmittel angewandte Propan abdestilliert.

Das nicht polymerisierte Dimethylhexadien wird von dem ausgefallenen farblosen Polymerisat mit Wasserdampf abgetrieben. Man erhält 90,2 g eines hellen Harzes mit einem Erweichungspunkt von 51° , entsprechend einer Ausbeute von 82 %.

Patentanspruch:

Verfahren zur Polymerisation von Diolefinen mit nicht-konjugierten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man sie unterhalb -10° mit Friedel-Crafts'schen Katalysatoren behandelt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT