

Verfahren zur Herstellung von Harzen

Es wurde erkannt, daß durch Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen auf Cyclopentadiene bei erhöhten Temperaturen und hohen Drucken Harze erhalten werden. Zur weiteren Härtung und Verbesserung ihrer physikalischen Eigenschaften können diese den in der Herstellung von Harzen allgemein üblichen Maßnahmen der Veresterung, insbesondere der Benzoylierung, unterworfen werden. Die Einwirkung der Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemische erfolgt am zweckmäßigsten bei Temperaturen und Drucken in der Größenordnung von 125° und 150 atü.

Zur Herstellung von Harzen aus Cyclopentadien ist es gleichgültig, ob die Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen, insbesondere von Wassergas, auf die monomere oder dimere Verbindung erfolgt, da bekanntermaßen das technische Dicyclopentadien durch langsame Destillation in das Monomere übergeführt wird und somit in jedem Falle eine Wassergaseinwirkung auf die monomere Verbindung erfolgt. Harze entstehen in gleicher Weise durch Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen auf Derivate von Cyclopentadien wie auch Verbindungen, die den Cyclopentadien-Ring enthalten, wie z.B. Inden.

Die Erfindung sei durch das nachstehende Ausführungsbeispiel erläutert.

Ausführungsbeispiel

Technisches Dicyclopentadien wird durch langsame Destillation über eine hohe Kolonne in das Monomere übergeführt (Kp 41°). Durch mehrtägiges Stehen wird aus dem Monomeren das α -Dimere gebildet. Es wird aus einem Wasserbad destilliert, wobei man die Fraktion um 68°/12 mm auffängt. Das Produkt ist bei Zimmertemperatur kampferartig.

820 ccm (= 792 g = 6 Mol) werden mit einer Anreicherung von 32 g Co als Co-Th-Mg-Kgr-Kontakt (100 Co, 10 Mg, 5 Th, 200 Kieselgur) mit 500 ccm Pentan in einem Autoklaven mit Wassergas

bei 150 atü und 125° zur Reaktion gebracht. Insgesamt werden dabei 455 Nl Wassergas aufgenommen. Nach dem Erkalten wird das feste, schwarze Produkt erschöpfend mit Aceton extrahiert. Nach gründlichem Abtreiben des Lösungsmittels erhält man 900 g eines harten, schwachbraunen Harzes, das folgende Daten zeigt:

CO-Zahl	=	89
OH-Zahl	=	81
NZ	=	57
VZ	=	123
Erweichungspunkt	=	90 - 100°

Als Kontakte für die Harzherstellung können allgemein Katalysatoren verwandt werden, die eine Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen vermitteln. An Stelle des verwandten Kontakts können Co-Kontakte mit anderen Zusätzen bzw. von anderer Zusammensetzung sowie Fe-Kontakte benutzt werden. Als Zusätze haben sich im besonderen Mangan, Aluminium, Thorium oder Magnesium bewährt. Als Kontakte können auch Carbonylverbindungen **von Eisen und Kobalt** in stöchiometrischer oder katalytischer Menge benutzt werden. Die Umsetzungstemperaturen liegen bei Kobaltkontakten in der Größenordnung von 125°, während die bei Eisenkontakten verwandten Temperaturen in der Größenordnung von etwa 180° liegen.

Durch die in der Harzindustrie allgemein angewandte Veresterung kann der Erweichungspunkt noch beträchtlich heraufgesetzt werden. Wurde z.B. das erhaltene Harz mit Benzoylchlorid behandelt, so zeigte das gewonnene Produkt einen um rund 35° höheren Erweichungspunkt.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Harzen, d a d u r c h gekennzeichnet, daß Cyclopentadiene bei erhöhten Temperaturen und hohen Drucken in der Größenordnung von 125° bzw. 150 atü der Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen, insbesondere von Wassergas, unterworfen werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Pat.Abt. Fö/Su.
R 714

Oberhausen-Holten, 15. Mai 1944

Verfahren zur Herstellung von Harzen

Es wurde erkannt, daß durch Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen auf Cyclopentadiene bei erhöhten Temperaturen und hohen Drucken Harze erhalten werden. Zur weiteren Härtung und Verbesserung ihrer physikalischen Eigenschaften können diese den in der Herstellung von Harzen allgemein üblichen Maßnahmen der Veresterung, insbesondere der Benzoylierung, unterworfen werden. Die Einwirkung der Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemische erfolgt am zweckmäßigsten bei Temperaturen und Drucken in der Größenordnung von 125° und 150 atü.

Zur Herstellung von Harzen aus Cyclopentadien ist es gleichgültig, ob die Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen, insbesondere von Wassergas, auf die monomere oder dimere Verbindung erfolgt, da bekanntermaßen das technische Dicyclopentadien durch langsame Destillation in das Monomere übergeführt wird und somit in jedem Falle eine Wassergaseinwirkung auf die monomere Verbindung erfolgt. Harze entstehen in gleicher Weise durch Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen auf Derivate von Cyclopentadien wie auch Verbindungen, die den Cyclopentadien-Ring enthalten, wie z.B. Inden.

Die Erfindung sei durch das nachstehende Ausführungsbeispiel erläutert.

Ausführungsbeispiel

Technisches Dicyclopentadien wird durch langsame Destillation über eine hohe Kolonne in das Monomere übergeführt (Kp 41°). Durch mehrtägiges Stehen wird aus dem Monomeren das α -Dimere gebildet. Es wird aus einem Wasserbad destilliert, wobei man die Fraktion um 68°/12 mm auffängt. Das Produkt ist bei Zimmertemperatur kampferartig.

820 ccm (= 792 g = 6 Mol) werden mit einer Anreibung von 32 g Co als Co-Th-Mg-Kgr-Kontakt (100 Co, 10 Mg, 5 Th, 200 Kieselgur) mit 500 ccm Pentan in einem Autoklaven mit Wassergas

bei 150 atü und 125° zur Reaktion gebracht. Insgesamt werden dabei 455 Nl Wassergas aufgenommen. Nach dem Erkalten wird das feste, schwarze Produkt erschöpfend mit Aceton extrahiert. Nach gründlichem Abtreiben des Lösungsmittels erhält man 900 g eines harten, schwachbraunen Harzes, das folgende Daten zeigt:

CO-Zahl	=	89
OH-Zahl	=	81
NZ	=	57
VZ	=	123
Erweichungspunkt	=	90 - 100°

Als Kontakte für die Harzherstellung können allgemein Katalysatoren verwandt werden, die eine Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen vermitteln. An Stelle des verwandten Kontakts können Co-Kontakte mit anderen Zusätzen bzw. von anderer Zusammensetzung sowie Fe-Kontakte benutzt werden. Als Zusätze haben sich im besonderen Mangan, Aluminium, Thorium oder Magnesium bewährt. Als Kontakte können auch Carbonylverbindungen **von Eisen und Kobalt** in stöchiometrischer oder katalytischer Menge benutzt werden. Die Umsetzungstemperaturen liegen bei Kobaltkontakten in der Größenordnung von 125°, während die bei Eisenkontakten verwandten Temperaturen in der Größenordnung von etwa 130° liegen.

Durch die in der Harzindustrie allgemein angewandte Veresterung kann der Erweichungspunkt noch beträchtlich heraufgesetzt werden. Wurde z.B. das erhaltene Harz mit Benzoylchlorid behandelt, so zeigte das gewonnene Produkt einen um rund 35° höheren Erweichungspunkt.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Harzen, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß Cyclopentadiene bei erhöhten Temperaturen und hohen Drucken in der Größenordnung von 125° bzw. 150 atü der Einwirkung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen, insbesondere von Wassergas, unterworfen werden.