



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 106 A1

3(51) C 08 F 32/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 251 824 7

(22) 08.06.83

(44) 30.01.85

(71) Friedrich-Schiller-Universität, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD

(72) Kämpfel, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Heublein, Günther, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Albrecht, Gerhard, Dipl.-Chem.; Nitsch, Sylvia; Schramm, Andrea; Freitag, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Lohs, Werner, Dipl.-Chem.; Scheffler, Christoph, Dipl.-Jur.; Schmerwitz, Irene, Dipl.-Chem.; Schlimper, Fred, Dr. Dipl.-Chem.; Kötter, Joachim, Dipl.-Ing.; Wagner, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Elste, Johannes, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilisierten reaktiven Kohlenwasserstoffharzen

(57) Die Herstellung oxidationsstabilisierter reaktiver Kohlenwasserstoffharze unter Verwendung preisgünstiger technischer DCPD-Fractionen, die mindestens 60 Ma.-% DCPD enthalten, gelang durch die kationische Polymerisation von isoprenfreier technischer DCPD-Fraktion, die nach der Benzinpyrolyse aus der C₆-Fraktion durch Dimerisierung gewonnen wurde, deren Gehalt an Benzen und CPD jeweils kleiner 1 Ma.-%, deren Stabilisatorgehalt zwischen 400–5 000 ppm und deren Gehalt an C₇/C₈-Aromaten im Bereich zwischen 5–25 Ma.-% liegt, wobei gegebenenfalls andere kationisch polymerisierbaren Komponenten verwendet werden können. Derartige reaktive Kohlenwasserstoffharze sind in dem typischen Einsatzgebieten, wie im Kleb- und Beschichtungssektor oder zur Herstellung polymerer Massen geeignet.

Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilisierten reaktiven Kohlenwasserstoffharzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilisierten reaktiven Kohlenwasserstoffharzen auf der Basis einer technischen DCPD-Fraktion und gegebenenfalls anderer kationisch polymerisierbarer Komponenten. Durch Variation des Gehaltes an Restdoppelbindungen sowie durch Einstellung unterschiedlicher Molekulargewichte sind die reaktiven Kohlenwasserstoffharze in einer Vielzahl von typischen Einsatzgebieten, wie im Kleb- und Beschichtungssektor sowie bei der Herstellung polymerer Massen, verwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Gewinnung reaktiver Kohlenwasserstoffharze auf Basis Dicyclopentadien (DCPD) und DCPD-haltiger technischer Fraktionen ist in der Literatur beschrieben und wird technisch durchgeführt.

So ist aus dem EP 13060 ein Verfahren zur Friedel-Crafts-Polymerisation isoprenhaltiger DCPD/CPD-Fractionen bekannt. Zur Herstellung der verwendeten Fraktion ist eine aufwendige Destillation mit anschließender Dimerisierung zur Rückgewinnung des DCPD erforderlich. Die auf diese Weise erhaltene Fraktion ist stabilisatorfrei und wird so zur Polymerisation eingesetzt. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Harze sind außerordentlich oxydationsempfindlich, was zu einer begrenzten Lagerfähigkeit führt. Der in der verwendeten Fraktion vorhandene Cyclopentadien (CPD)-Gehalt von über 1 Masse-% erfordert die Einhaltung besonderer Reaktionsbedingungen, um bei der Polymerisation unerwünschte Gelbildung zu vermeiden. In der EP 23061 wird ein Verfahren zur Polymerisation von hochprozentigen DCPD-Konzentrat mit Styrenen unter Zusatz von Phenolen bzw. Acrylaten zur Erhöhung der Produktstabilität beschrieben. Das eingesetzte rund 85%ige DCPD-Konzentrat wird durch Destillation gewonnen und besitzt rund 2% CPD und Benzen und ist praktisch frei von Stabilisatoren. Der vorhandene Gehalt an CPD und Benzen verursacht eine unerwünschte Flammpunktniedrigung des Konzentrates und bedingen erhöhten technologischen und sicherheitstechnischen Aufwand. Der CPD-Gehalt führt zu den bereits oben genannten Einschränkungen bei der Polymerisationsdurchführung. Zur Erzielung der notwendigen Produktstabilität hinsichtlich Oxydations- und Vernetzungsreaktionen ist der erfindungsgemäße beanspruchte Zusatz von Phenolen bzw. Acrylaten unerlässlich.

Auch die hier verwendeten DCPD-Fractionen, die mit einem Gehalt von 0,5 bis 5% Isopren nicht isoprenfrei sind, enthalten n-Pentan, n-Hexan, Dimethylbutan sowie 15 bis 35% Benzen und 0,5 bis 5% CPD als niedrig siedende Anteile in sehr großer Konzentration.

Den genannten Verfahren haftet der gemeinsame Mangel an, daß der zur Gewinnung der DCPD-Konzentrate in den vorausgehenden Stufen der Erdölverarbeitung z. B. Pyrolyseprozesse der Ethylengewinnung technologisch bedingte Stabilisatorgehalte verloren geht und somit eine erneute Stabilisierung während oder vorzugsweise nach der Polymerisation erforderlich ist. Nachteilig ist auch, daß diese in der Regel als Kopfprodukt gewonnenen DCPD-Konzentrate kostengünstig sind und außerdem nennenswerte Mengen an CPD und Benzen enthalten, so daß der Flammpunkt sinkt und technologische Nachteile im Sinne der Gelbildung bei der Polymerisation entstehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von oxydationsstabilisierten reaktiven Kohlenwasserstoffharzen unter Verwendung einer speziellen preisgünstigen, gelfrei polymerisationsfähigen DCPD-Fraktion mit geringen Gehalt an cancerogenen Bestandteilen und höherem Flammpunkt unter Mitverwendung weiterer polymerisationsfähiger Monomere.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von oxydationsstabilisierten reaktiven Kohlenwasserstoffharzen unter Verwendung von preisgünstigen isoprenfreien technischen DCPD-Konzentrat mit einem DCPD-Gehalt von $\geq 60\%$, mit geringem Gehalt der $< 100^\circ\text{C}$ siedenden Komponenten Benzen und CPD unter Mitverwendung weiterer polymerisierbarer Monomere, ohne daß eine nachträgliche Produktstabilisierung erforderlich ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß preisgünstige isoprenfreie DCPD-Fractionen mit einem DCPD-Gehalt ≥ 60 Masse-%, die bei der Benzolpyrolyse aus der C_5 -Fraktion gewonnen werden, deren Gehalt an Benzen und CPD jeweils kleiner 1 Ma-% ist, mit Stabilisatorgehalten zwischen 400–5000 ppm und einem Gehalt von 5 bis 25 Ma-% C_7 - und/oder vorzugsweise C_8 -Aromaten, gegebenenfalls mit anderen polymerisierbaren Komponenten, kationisch polymerisiert werden. Die in der vorliegenden Erfindung verwendete DCPD-Fraktion wird nach destillativer Abtrennung einer Isopren- und Benzen-Fraktion erhalten.

Die Abtrennung der Benzenfraktion gelingt durch Zugabe von 8 bis 20 Ma-% vorzugsweise von 10 bis 15 Ma-% C_7 - und/oder C_8 -Aromaten vorzugsweise in Form von technischen Gemischen als Siedebereichsfüller und nach Durchleiten von Wasserdampf unter Normaldruck, bei Sumpftemperaturen $< 120^\circ\text{C}$. Ebenfalls gelingt dabei die weitgehende Entfernung der niedrigsiedenden, die erfindungsgemäße Verwertung der Fraktion im Sinne einer gelfreien Polymerisierbarkeit, einer geringeren cancerogenen Gefährdung und die Einstellung eines Flammpunktes von vorzugsweise über 21°C störenden Komponenten CPD und Benzen jeweils auf Konzentrationen von unter 1 Ma-%. C_7 - und/oder C_8 -Aromaten, die mit 5 bis 25 Ma-% technologisch bedingt in der Fraktion enthalten sind, entsprechen möglichen Lösungsmitteln bei der kationischen Polymerisation. Der Gehalt an Wasser in der DCPD-Fraktion liegt bei 150 bis 500 ppm und damit im für kationische Polymerisationen ohne anderen Coinitiator notwendigen Konzentrationen. Die technische DCPD-Fraktion enthält als Sumpfprodukt außerdem ausgesprochen hohe Konzentrationen von 400 bis 5000 ppm an Stabilisator, wobei insbesondere sterisch gehinderte Phenole verwendet werden. Eingesetzt werden z. B.:

2,6-Di-tert-6-butylphenol

2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol

4-tert-Butyl-brenzcatechin

bevorzugt wird jedoch 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol.

Eine isoprenfreie technische DCPD-Fraktion, die bei der erfindungsgemäßen Polymerisation ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden kann und preisgünstig ist, enthält im wesentlichen folgende Hauptbestandteile an Kohlenwasserstoffen (gaschromatografische Analyse):

unter 100°C siedende Komponenten

Benzen, CPD	: jeweils max. 1,0 Ma-%
C ₇ /C ₈ -Aromaten	: 5 bis 25 Ma-%
i-/n-Propylenbornen	: etwa 2,0 bis 5,5 Ma-%
Dicyclopentadien	: $\geq 60,0$ Ma-%
Methyltetrahydroinden	: etwa 1,5 bis 3,5 Ma-%
Methyldicyclopentadien	: etwa 8,0 bis 12,5 Ma-%
2,6-Di-tert-butyl-p-kresol	: 400 bis 5 000 ppm

Allgemein gilt, daß die DCPD-Fraktion einen Flammpunkt $>21^\circ\text{C}$ besitzen und auf Grund des niedrigen CPD-Gehaltes gelfreie Polymerisate ermöglichen.

Zur Einstellung optimaler Doppelbindungsgehalte, der gewünschten Molmasse und zur weiteren Verbesserung der Oxydationsstabilität wird dieses technische DCPD-Konzentrat mit Olefinen, bevorzugt mit aromatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit Styren und/oder α -Methylstyren copolymerisiert. Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Polymerisation werden bevorzugt zu 10 bis 80 Teilen DCPD in Form des technischen DCPD-Konzentrats 90 bis 20 Teile Vinylaromat, insbesondere Styren und/oder α -Methylstyren gegeben.

Zur Steuerung des Molekulargewichtes und zur Regulierung der Flexibilität des Polymerisates kann ein Isobutenoligomerisat mit in das Harz eingebaut werden.

In der vorliegenden Erfindung werden Diisobuten, bevorzugt Diisobutengemische und insbesondere technische Isobutenoligomerisate mit $n = 2-4$, bevorzugt mit $n = 2-3$ eingesetzt. Derartige Diisobutene können durch kationische Oligomerisierung an Zeolithen oder an Ionenaustauschern hergestellt werden.

Die Rohprodukte haben in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen folgende Zusammensetzung:

C ₈ -Isoolefine	55 bis 80 %
C ₁₂ -Isoolefine	10 bis 35 %
C ₁₆ -Isoolefine	1 bis 10 %

Nach Destillation des Rohproduktes ist ein C₈-Isoolefingemisch isolierbar mit nachstehender Zusammensetzung:

2,3,3-Trimethylpent-1-en	5 bis 15 %
2,4,4-Trimethylpent-1-en	50 bis 70 %
2,4,4-Trimethylpent-2-en	8 bis 20 %
2,3,4-Trimethylpent-1-en	5 bis 15 %
2,3,4-Trimethylpent-2-en	3 bis 10 %
andere C ₈ -Isoolefine	2 bis 15 %

Bei einer Feindestillation z. B. über eine Glockenbodenkolonne sind auch die Einzelkomponenten mit sehr hoher Reinheit darstellbar, bevorzugt für den Einsatz sind allerdings technische Gemische mit oder ohne vorherige Trocknung. Die verwendeten Konzentrationsverhältnisse zwischen DCPD und Isobutenoligomerisat liegen je nach gewünschten Parametern bei 10:10—10:0.

Als Initiatoren für die erfindungsgemäße kationische Polymerisation können Wasser, Alkylhalogenide oder aber auch HCl, HBr, Cl₂ oder Br₂ in Kombination mit einer Reihe von Coinitiatoren verwendet werden. Als derartig wirkende Coinitiatoren kommen Lewis Säuren, bevorzugt AlCl₃, AlBr₃, BF₃OEt₂, SnCl₄ oder aber saure Schlämme, wie sie in einer Reihe von Prozessen entstehen, zum Einsatz. Insbesondere bevorzugt werden Komplexe aus technischen AlCl₃ oder AlBr₃ mit HCl, Cl₂ oder Ether in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzen, Toluol, o-, m-, p-Xylen, Ethylbenzen oder aber Gemischen aus genannten Aromaten. Des weiteren sind aluminiumorganische Verbindungen wie AlRCl₂, Al₂R₃Cl₃ oder AlR₂Cl als Initiatoren geeignet, wobei R einen kurzketigen aliphatischen Rest, insbesondere bevorzugt ist dabei C₂H₅, darstellt. Diese Verbindungen ergeben in Kombination mit Wasser oder Alkylhalogeniden z. B. t-BuCl ebenfalls besonders gut geeignete Initiatorsysteme. Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann mit Coinitiatorkonzentrationen von 2,5 bis 75 mmol/l gearbeitet werden. Das Verhältnis Initiator/Coinitiator ist über einen weiten Bereich variierbar. Das bevorzugte Verhältnis Coinitiator/Monomer liegt im Bereich von 0,2:100 bis 3:100. Die Polymerisation wird in einem für kationische Polymerisationen üblichen Lösungsmittel durchgeführt. Geeignet sind chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 1–2 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon, vorzugsweise Methylenchlorid, insbesondere aber aromatische bzw. aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wobei bevorzugt Mischungen eingesetzt werden, wie z. B. Benzinfractionen unterschiedlichen Siedebereiches oder Aromatengemische wie z. B. o-, m-, p-Xylen neben Ethylbenzen. Die Polymerisationstemperaturen im erfindungsgemäßen Verfahren liegen zwischen 273 bis 353 K, besonders bevorzugt sind Temperaturen zwischen 293 bis 333 K.

Die Monomerkonzentrationen für die Polymerisation können im Bereich zwischen 2 bis 8 M liegen.

Die Polymerisation wird erfindungsgemäß beispielsweise so durchgeführt, daß man den Coinitiator im Gemisch mit dem Initiator im Lösungsmittel oder in einem bestimmten Teil des Lösungsmittels vorlegt.

Dabei kann es unter Umständen günstig sein, das Gemisch Coinitiator/Initiator bevor es in das Polymerisationsgefäß gegeben wird, (eine bestimmte Zeit unter geeigneten Bedingungen) vorreagieren zu lassen.

Man bringt dann die Lösung auf die Reaktionstemperatur und gibt unter Rühren und Temperieren das Monomergemisch so zu, daß zum einen die Reaktionstemperatur erhalten bleibt, zum anderen ein strukturell homogenes Polymerisat während der Reaktion entsteht. Bei kontinuierlicher Reaktionsführung wird entsprechend der kontinuierlichen Monomerzugabe auch der Katalysator successive zugegeben. Die Reaktion kann im erfindungsgemäßen Verfahren nach entsprechender Zeit z. B. mit einem Gemisch aus Methanol und Ammoniak so abgestoppt werden, daß die Homogenität der Lösung erhalten bleibt. Nach Beseitigung der Katalysatorspuren durch Filtration, z. B. mit Filterpressen kann das Polymerisat bevorzugt im Lösungsmittel direkt verwendet werden. Es ist jedoch auch möglich, daß das Polymerisat in einem Fällungsmittel gefällt und anschließend isoliert wird.

Die Molekulargewichte, die an ausgefällten unfractionierten Polymerisaten bestimmt wurden, liegen im allgemeinen in Bereichen zwischen 600–4000 g/mol.

Die Bestimmung des Doppelbindungsgehaltes durch Messung der Jodzahl nach Wijs ergab in der Regel Werte zwischen 40 und 160, vorzugsweise zwischen 60 und 130.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten reaktiven Kohlenwasserstoffharze besitzen als ungelöste Harze oder Harzlösung ohne weiteren Stabilisatorzusatz eine hervorragende Langzeitstabilität.

Ausführungsbeispiele:

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern.

Beispiel 1 bis 7:

In einem sauberen und trockenen 350 ml Sulfierkolben werden bei der gewählten Polymerisationstemperatur 150 ml Lösungsmittel sowie der Initiator vorgelegt. Unter ständigem Rühren wird über einen Tropftrichter das Monomergemisch mit dem technischen DCPD-Konzentrat, dessen Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist, innerhalb von 45 Minuten kontinuierlich zugegeben.

Tabelle 1:

Zusammensetzung des DCPD-Konzentrates

Benzen	0,55 Ma-%
CPD	0,50 Ma-%
Isopropenylbornen	03,45 Ma-%
DCPD	64,89 Ma-%
Methyltetrahydroinden	1,60 Ma-%
Methyldicyclopentadien	8,90 Ma-%
2,6-Di-tert-butyl-p-kresol	2 000 ppm

Nach Ablauf von weiteren 180 Minuten wird die Reaktion mit 5 ml eines Gemisches aus Ammoniak und Methanol abgestoppt. Die Polymerlösung wird anschließend durch Filtration von den in heterogener Form vorliegenden Katalysatorresten befreit. Die dabei erhaltene Lösung ist über einen Zeitraum von 6 Monaten lagerstabil, klar, dunkelt bei 10stündiger thermischer Behandlung von 500K kaum nach und weist innerhalb von 6 Monaten keine Trübungen oder Änderungen im chemischen oder physikalischen Verhalten auf.

Die Konzentrationsverhältnisse und Ergebnisse wie auch bei den anderen Beispielen sind in Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Beispiel 8:

Beispiel 8 wird durchgeführt wie in Beispiel 1 bis 7 beschrieben, es wird jedoch in ein 2,5 l Sulfierkolben mit 750 ml Xylen sowie 0,01 Mol $Al_2Et_3Cl_3$ als Initiator vorgelegt. Dazu wird successive ein Gemisch aus Brombenzen, Styren und der in der Tabelle 1 beschriebenen technischen DCPD-Fraktion derart zugegeben, daß bezogen auf die Zugabe von 0,3 Mol Monomer 0,0005 Mol Initiator innerhalb von 150 Minuten bei einer Reaktionstemperatur von 303K zugegeben werden. Nach Ablauf von weiteren 120 Minuten wurde die Polymerisation abgestoppt, so daß die Homogenität der Lösung erhalten bleibt. Die dabei erhaltene Lösung ist über einen Zeitraum von 6 Monaten lagerstabil, klar, dunkelt bei thermischer Behandlung von 500K kaum nach und weist innerhalb von 6 Monaten keine Trübungen oder Änderungen im chemischen oder physikalischen Verhalten auf.

Beispiel 9: (Vergleich)

In einem sauberen und trockenen 350 ml Sulfierkolben werden bei 313K 150 ml Lösungsmittel und der Initiator vorgelegt. Unter ständigem Rühren wird über einen Tropftrichter das Monomergemisch aus Styren, α -Methylstyren, Diisobuten und reinem 99,5%igen DCPD innerhalb von 30 Minuten kontinuierlich zugegeben. Nach Ablauf von weiteren 180 Minuten wird die Reaktion mit 5 ml eines Gemisches aus Ammoniak und Methanol abgestoppt.

Anschließend wird das Gemisch in Methanol ausgefällt und einer Trocknung im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz unterzogen.

Das erhaltene Produkt ist hellgelb, dunkelt über einen Zeitraum von 6 Monaten deutlich nach und dunkelt bei thermischer Behandlung von 500K stark nach. Änderungen der Löslichkeit der Produkte und im chemischen Verhalten wurden beobachtet. Ungelöste Harze verlieren ihre Löslichkeit durch Oxidation und aus gelösten Proben fallen Oxidationsprodukte aus.

Tabelle 2:

Nr.	Monomerkonzentration				Initiator	Initiatorkonzentration [10 ⁻² M]	Temperatur [K]	Lösungsmittel ¹⁾	Zutropfzeit [min]
	[M]								
1	DCPD 0,67 ²⁾	Styren 1,30	μ -MS 0,90	DIB 0,283 ³⁾	$Al_2Et_3Cl_3/H_2O$	5	333	Dichlor-methan	45 ⁴⁾
2	2,24 ²⁾	1,30	—	—	$Al_2Et_3Cl_3/H_2O$	5	313	Methylen-chlorid	45 ⁴⁾
3	0,72 ²⁾	2,64	—	—	$Al_2Et_3Cl_3/H_2O$	5	303	Toluen	45 ⁴⁾
4	0,72 ²⁾	2,64	—	—	$Al_2Et_3Cl_3/H_2O$	5	303	Benzin	45 ⁴⁾
5	0,44 ²⁾	1,62	—	—	$AlCl_3/HCl$ 90% Toluen 10% DEE	1	303	Methylen-chlorid	45 ⁴⁾
6	0,44 ²⁾	1,62	—	—	$AlCl_3/HCl/Toluen$	1	303	Methylen-chlorid	45 ⁴⁾
7	0,44 ²⁾	1,62	—	—	$AlCl_3/Toluen$	1	303	Methylen-chlorid	30 ⁴⁾
8	1,18 ²⁾	2,44	—	—	$Al_2Et_3Cl_3/H_2O$	5	303	Xylen	165 ⁵⁾
9	0,84	1,30	0,90	0,28 ³⁾	$Al_2Et_3Cl_3/H_2O$	5	313	Methylen-chlorid	30 ⁴⁾

1) Alle Polymerisationsansätze enthielten zur gaschromatografischen Analyse 10% Brombenzen

2) Zusammensetzung der DCPD-Fraktion: vergleiche Tabelle 1

3) Technische DIB-Gemisch mit C_6 -Isobutenoligomerisaten

4) Dauer der Nachreaktion 180 min

5) Dauer der Nachreaktion 120 min

Tabelle 3:

Nr.	Gaschromato- grafischer Umsatz ¹⁾ [%]	Ausbeute grav. ²⁾ [g]	Jodzahl ³⁾	Molekularge- wicht ⁴⁾ [g/mol]	Stabilität des Poly- meren bei 6 mona- tiger Lagerung	Dunkelfärbung bei thermischer Behand- lung von 500 K
1	98,1	59,8	69,5	1350	ja	nein
2	89,3	45,0	122,0	1475	ja	nein
3	90,2	60,9	82,0	1840	ja	nein
4	92,1	59,1	92,0	2000	ja	nein
5	92,8	41,9	100,0	1950	ja	nein
6	96,0	34,9	88,0	1850	ja	nein
7	91,0	40,4	78,0	1960	ja	nein
8	93,5	533,0	72,0	950	ja	nein
9	96,6	54,2	65,0	1190	nein	ja

1) Unter Berücksichtigung aller beteiligten Monomere

2) Bestimmt durch Fällen des Polymerisates in Methanol und Berechnung auf den Gesamtansatz

3) Jodzahl nach Wijs

4) Osmometrisch bestimmt am ausgefällten Polymerisat

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilisierten, reaktiven Kohlenwasserstoffharzen auf Basis technischer DCPD-Fractionen, die mindestens 60 Ma.-% DCPD enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß DCPD-Fractionen, die bei der Benzinpyrolyse aus der C₅-Fraktion nach Isoprenabtrennung durch Dimerisierung gewonnen werden, deren Gehalt an Benzen und CPD jeweils kleiner 1 Ma.-% ist, mit Stabilisatorgehalten zwischen 400 bis 5000 ppm und einem Gehalt von 5 bis 25 Ma.-% C₇- und/oder vorzugsweise C₈-Aromaten, gegebenenfalls mit anderen polymerisierbaren Komponenten, wie Olefinen, bevorzugt ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe kationisch polymerisiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Stabilisatoren vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole, insbesondere 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol enthalten sind.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stabilisatorgehalte vorzugsweise 1000 bis 4000 ppm in den DCPD-Fractionen betragen.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Gehalt an Benzen und CPD in der technischen DCPD-Fraktion vorzugsweise jeweils kleiner 0,6 Ma.-% ist.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als weitere kationisch polymerisierbare Komponenten vorzugsweise Styren, α -Methylstyren sowie Isobutenoligomerisate aus technischen Butenfraktionen, insbesondere Oligomerisate von C₈-C₁₆ oder Diisobutengemische eingesetzt werden.