

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **266 104 A1**

4(51) C 08 F 8/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 08 F / 309 188 8 (22) 19.11.87 (44) 22.03.89

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

(72) Gorski, Ute; Heublein, Günther, Prof. Dr.; Stadermann, Dietmar, Dr., DD

(54) Verfahren zur Herstellung amidfunktionalisierten Kohlenwasserstoffharzen

(55) reaktive Kohlenwasserstoffharze, photochemische Reaktion, Formamid, DCPD-Styren-Copolymere, amidierte Kohlenwasserstoffharze, Additionsprodukte, variabler Doppelbindungsgehalt

(57) Die Herstellung amidfunktionalisierter Kohlenwasserstoffharze gelingt durch Umsetzung eines oxidationsstabilen dicyclopentadienhaltigen Polymerisats mit Formamid in Gegenwart eines Lösungsmittels. Der Anteil an Amidgruppen kann durch die Wahl der Reaktionsbedingungen variiert werden, so daß die Produkte den jeweiligen Anwendungsbereich angepaßt werden können.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von amidfunktionalisierten Kohlenwasserstoffharzen durch photochemische Reaktionsführung, **gekennzeichnet dadurch**, daß oxidationsstabile ungesättigte dicyclopentadienhaltige Polymerisate, die neben Dicyclopentadien und Styren auch andere kationisch polymerisierbare Monomere wie Diisobuten, Inden, α -Methylstyren, Vinyltoluol, Isobuten bzw. deren Gemische enthalten können, durch Umsetzung mit Formamid in Gegenwart eines Lösungsmittels in amidierete Kohlenwasserstoffharze übergeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Aromaten wie Benzen, Toluol oder Xylen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung ohne und in Gegenwart von Sensibilisatoren, vorzugsweise Aceton, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktionen photochemisch durch Bestrahlung mit UV-Licht durchgeführt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die ungesättigten dicyclopentadienhaltigen Polymerisate auch ohne vorherige Isolierung aus dem Polymerisationsgemisch nach Abtrennung der Initiatorreste amidiert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Herstellung von amidfunktionalisierten Kohlenwasserstoffharzen, durch photochemische Reaktionsführung. Durch die Variierbarkeit des Anteils an Amidgruppen sowie der Restdoppelbindungen in Polymeren sind die reaktiven Harze in einer Reihe von typischen Einsatzgebieten wie im Beschichtungsbereich, bei der Herstellung von Ionenaustauschern, Heißschmelzklebern, Lacken und Polyelektrolyten verwendbar. Ein großes Anwendungsgebiet ergibt sich auch nach weiterer Umsetzung des amidierten Kohlenwasserstoffharzes mit schwefelhaltigen Verbindungen im Schmiermittelsektor als Additivbestandteil.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffharzen ist in der Literatur beschrieben und wird technisch angewendet. Man geht dabei von 2 grundlegenden Methoden der Einführung von N-Gruppen aus:

1. Es werden häufig Copolymere, die schon im Grundgerüst amidreaktive Gruppen enthalten, mit den verschiedensten N-enthaltenden Verbindungen umgesetzt, wie z. B. Copolymere aus Olefinen und Maleinsäureanhydrid, die mit Aminen zu Carbonsäureamid- und Carbonsäuregruppen reagieren, wie in DE-AS 1 720 712 und in US-PS 4.121.028.
2. Eine große Gruppe stellen die Reaktionen an ungesättigten Kohlenwasserstoffharzen dar. Dabei werden die Doppelbindungen durch Additions-Substitutions- bzw. Additions-Additions-Reaktionen in die gewünschten funktionellen Gruppen umgewandelt. Die olefinische Doppelbindung wird zunächst chloriert und anschließend mit den unterschiedlichsten Aminverbindungen umgesetzt. Dies ist unter anderem in DE 1 520 880, DE 1 545 487, DE 1 933 896 und DE 2 040 270 beschrieben.

Große Bedeutung kommt auch der Oxidierung bzw. Carboxylierung und anschließenden Umsetzung mit Aminen zu, wie sie in DE-OS 2 509 374, DE-AS 1 570 432, DE-PS 2 339 510 und DE-PS 3 306 093 beschrieben werden.

Nachteile der beschriebenen Verfahren sind zum einen die Notwendigkeit des Vorhandenseins aminreaktiver Gruppen in dem zufunktionalisierendem Polymer und zum anderen die Reaktionsführung in zwei separaten Verfahrensschritten. Die Gesamtreaktionszeiten zur Herstellung stickstofffunktionalisierter Produkte liegen damit ungünstig und weiterhin ist ein beträchtlicher Energieaufwand erforderlich. Im DD-WP 134873 wird versucht, diese Nachteile dadurch zu kompensieren, daß Carboxylierung und Aminierung in einer Verfahrensstufe durchgeführt werden. Das eingesetzte Polyolefinwachs wird in der Schmelze bei Temperaturen von 120–200°C gleichzeitig mit Sauerstoff oder Luft und Ammoniak oder einem primären aliphatischen Amin umgesetzt. Dabei wird ein Mn/Sn-Katalysatorgemisch verwendet.

Aber auch diese Einschrittreaktion zeigt wie alle anderen entscheidende Nachteile. Es sind sehr hohe Reaktionstemperaturen von 120–200°C und mehrere Stunden Reaktionszeit bei der Aminierungsreaktion erforderlich, die eine zusätzliche thermische Belastung für die eingesetzten Polymere mit sich bringt. Weiterhin ist der Einsatz teurer Katalysatoren erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfach durchzuführenden und ökonomisch rationellen Verfahrens zur Herstellung amidierter Kohlenwasserstoffharze unter Verwendung von Produkten, die bei der Erdölverarbeitung zum Teil zwangsweise anfallen und bisher nicht optimal genutzt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von amidfunktionalisierten Kohlenwasserstoffharzen unter Verwendung von preisgünstigen bisher nicht optimal genutzten Rohstoffen zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß oxidationsstabile ungesättigte dicyclopentadienhaltige Polymerisate, die neben DCPD und vorwiegend Styren auch andere kationisch polymerisierbare Monomere wie Diisobuten, Inden, α -Methylstyren, Vinyltoluen, Isobuten bzw. deren Gemische enthalten können, durch Umsetzung mit Formamid in Gegenwart eines Lösungsmittels in amidfunktionalisierte Kohlenwasserstoffharze übergeführt werden. Als Amidierungsmittel wird erfindungsgemäß Formamid eingesetzt.

Für die Reaktionen werden erfindungsgemäß aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzen, Toluol oder Xylen als Lösungsmittel eingesetzt. Die Amidierung wird erfindungsgemäß so durchgeführt, daß man das ungesättigte dicyclopentadienhaltige Polymerisat in einem Lösungsmittel löst, die entsprechende Menge Formamid zugibt und anschließend mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion wird erfindungsgemäß mit oder ohne Sensibilisator durchgeführt. Als Sensibilisator wird Aceton verwendet.

Nach einer Reaktionszeit von 7,5 Minuten bis maximal 10 Stunden werden die amidierten Produkte in einem Fällungsmittel wie Methanol ausgefällt. Zur Beseitigung von unumgesetztem Formamid wird das Polymer umgefällt und anschließend im Vakuum getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen weißen amidfunktionalisierten Kohlenwasserstoffharze enthalten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bis zu 1,75% Stickstoff bei Doppelbindungsumsätzen bis 40%. Sie sind oxidationsstabil und so auch über lange Zeit löslich und farbstabil.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens sind aus billigen zum Teil zwangswise anfallenden Rohstoffen, wie den bei der Erdölverarbeitung auftretenden dicyclopentadienhaltigen Konzentraten leicht Kohlenwasserstoffharze mit polaren Gruppen darstellbar. Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch die folgenden Beispiele näher charakterisiert werden:

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1-6

In einem 250-ml-Quarzkolben mit Rückflußkühler und Argonanschluß wird eine Dicyclopentadien/Styren-Copolymerlösung mit einem Doppelbindungsgehalt von $3,84 \cdot 10^{-3}$ mol/g in einer Konzentration von $0,0345 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Benzen vorgelegt. Zu der Lösung werden 10 ml Aceton gegeben und anschließend 5 h bestrahlt. Bei Variation des Verhältnisses von Formamid zu Doppelbindung haben die Produkte folgende Charakteristika:

Beispiel	$\frac{[\text{C}=\text{C}]}{[\text{HCONH}_2]}$	N-Analyse [%]	Doppelbindungs-umsatz [%]
1	1:4,5	1,58	34,5
2	1:9	1,72	37,5
3	1:18	1,68	36,7
4	1:27	1,81	35,1
5	1:72	1,40	30,5
6	1:90	1,41	30,8

Beispiele 7-11

Die Reaktion wird wie in Beispiel 1-6 beschrieben durchgeführt. Es wird jedoch die Konzentration des Copolymers im Lösungsmittel geändert. Das Verhältnis von Formamid zu Aceton bleibt konstant 1:1 und das Verhältnis $[\text{C}=\text{C}]$ zu $[\text{Formamid}] = 1:18$ bei gleicher Reaktionszeit von 5 h.

Beispiel	$\frac{[\text{C}=\text{C}]}{[\text{mol/l}]}$	N-Analyse [%]	Doppelbindungs-umsatz [%]
7	0,2759	0,58	12,7
8	0,0690	0,86	18,8
9	0,0230	1,19	26,0
10	0,0162	1,20	26,2
11	0,0082	1,16	25,3

Beispiele 12-17

Die Reaktion wird wie in Beispiel 1-6 beschrieben durchgeführt. Die Copolymerkonzentration beträgt $0,0345 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Benzen und die Verhältnisse $[\text{C}=\text{C}]:[\text{HCONH}_2] = 1:18$ und $[\text{HCONH}_2]:[\text{Aceton}] = 1:1$ bleiben bei Variation der Zeit konstant.

Probe	Zeit [h]	N-Analyse [%]	Doppelbindungs-umsatz [%]
12	0,5	0,48	10,5
13	1	0,91	22,1
14	3	1,03	35,6
15	5	1,68	36,7
16	7	1,19	26,0
17	8	1,05	22,9

Beispiele 18-21

Die Reaktion wird wie in Beispiel 1-6 beschrieben durchgeführt. Es werden dabei die Konzentration des Copolymers in Benzen von $0,0345 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, das Verhältnis $[\text{C}=\text{C}]:[\text{HCONH}_2] = 1:18$ und die Reaktionszeit von 5 h bei Variation des Verhältnisses von $[\text{HCONH}_2]:[\text{Aceton}]$ konstant gehalten.

Beispiel	$[\text{HCONH}_2]:[\text{Aceton}]$	N-Analyse [%]	Doppelbindungs-umsatz [%]
18	1:0	1,03	22,5
19	1:0,5	1,70	37,1
20	1:1	1,68	36,7
21	1:3	1,10	24,0