



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7909069**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Oligomeren en werkwijze voor het bereiden daarvan.**

⑤1 Int.Cl³: C07C69/60, C07C67/465, C08K5/11.

⑦1 Aanvrager: Hitachi Chemical Company, Limited te Tokio.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7909069.

②2 Ingediend 17 december 1979.

③2 Voorrang vanaf 18 december 1978, 19 december 1978.

③3 Land van voorrang: Japan (JP).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 156998/78, 157171/78.

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 20 juni 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Oligomeren en werkwijze voor het bereiden daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op oligomeren en op een werkwijze voor het bereiden daarvan en in het bijzonder op oligomeren van (dihydrodicyclopentadienvl) maleaten of -fumaraten en op een werkwijze voor het bereiden van de oligomeren.

5 Uit het Amerikaanse octrooischrift 3.084.147 is bekend, dat men een gele hars met een hoog gehalte aan onverzadigde bindingen kan verkrijgen door dicyclopentadien op 220 tot 300°C te verhitten. Het is ook bekend uit bijvoorbeeld de Japanse octrooi-publicatie nr. 4552/1974, dat men in een polydicyclopentadien, dat als
10 boven beschreven is verkregen, een polaire groep kan opnemen door deze verbinding te onderwerpen aan reactie met een α, β -onverzadigd carbonzuur of een anhydride daarvan.

Een andere werkwijze die voor de opneming van een polaire groep in polydicyclopentadien ter beschikking staat, is gebaseerd
15 op een proces, waarbij men achtereenvolgens dicyclopentadien alvorens het te laten polymeriseren, vermengd met een polymeriseerbaar monomeer met een polaire groep als een α, β -onverzadigd carbonzuur, een onverzadigde alcohol of vinylfenol en het verkregen mengsel onderwerpt aan thermische copolymerisatie bij een tempera-
20 tuur van 200 tot 350°C. Bovengenoemde werkwijzen worden algemeen in de techniek toegepast.

De reden, waarom men een polaire groep in koolwaterstofharsen als polydicyclopentadien wil opnemen, is, dat men de verenigbaarheid van deze koolwaterstoffen met hoog moleculaire stoffen als rubbers en synthetische harsen wil verbeteren, waarmee men
25 de koolwaterstofharsen vermengd bij de bereiding van preparaten en ook ter verbetering van eigenschappen van de koolwaterstofharsen

7909069

als pigment dispergerend vermogen, vloeibaarheid en kleeftbaarheid, welke eigenschappen de koolwaterstofharsen in ongemodificeerde vorm vaak slecht vertonen.

5 Aldus heeft de uitvinding betrekking op nieuwe oligomeren met uitstekende verenigbaarheid met hoog moleculaire stoffen als rubbers en synthetische harsen en met een sterke oplosbaarheid in verschillende typen organische oplosmiddelen.

De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor het bereiden van bovengenoemde oligomeren met grote opbrengst, welke
10 werkwijze men gemakkelijk op industriële schaal kan uitvoeren.

De oligomeren van de uitvinding hebben als bouwsteen een (dihydrodicyclopentadienyl)maleaat of -fumaraat met de algemene formule 1, waarin R waterstof of een groep voorstelt met de formule 4, hebben een verwekingspunt van 50 tot 180°C en zijn in
15 organische oplosmiddelen oplosbaar. Men kan deze oligomeren verkrijgen door thermische polymerisatie van (dihydrodicyclopentadienyl)maleaten en -fumaraten met de formule 1 bij temperaturen van 220 tot 300°C in afwezigheid van een katalysator.

Als reeds gezegd bevatten de oligomeren van de uitvinding
20 als bouwsteen (dihydrodicyclopentadienyl)maleaten of -fumaraten met de algemene formule 1, hebben zij een verwekingspunt van 50 tot 180°C en zijn zij in organische oplosmiddelen oplosbaar.

In geval substituent R in de formule 1 een waterstofatoom is, verkrijgt men zure oligomeren met als bouwsteen mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat of -fumaraat met de formule 2 met
25 numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 400 tot 2000 en een joodgetal van 60 tot 102, die oplosbaar zijn in oplosmiddelen van het ketontype, estertype en eenwaardige alcoholtype met 1 tot 8 koolstofatomen. De zure oligomeren met als bouwsteen een verbinding met
30 de formule 2 vertonen een sterke verenigbaarheid met sterk polaire rubbers en synthetische harsen en zijn in polaire oplosmiddelen oplosbaar. Men neemt aan, dat deze sterke verenigbaarheid en oplosbaarheid zijn toe te schrijven aan de carboxylgroep van het mono (dihydrodicyclopentadienyl)maleaat of -fumaraat.

35 In geval substituent R in formule 1 de formule 4 heeft, verkrijgt men oligomeren met als bouwsteen di(dihydrodicyclopenta-

7909069

dienyl)maleaat of -fumaraat met de formule 3 met een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 500 tot 2000 en een joodgetal van 75 tot 134, die oplosbaar zijn in oplosmiddelen van het aromatische koolwaterstoftype, ketontype en estertype. De oligomeren met als bouwsteen een verbinding met de formule 3 vertonen een sterke verenigbaarheid met rubbers en synthetische harsen. Men neemt aan, dat deze sterke verenigbaarheid is toe te schrijven aan de aanwezigheid van esterbindingen binnen het molecuul van di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat of -fumaraat.

Men bereidt deze oligomeren, als reeds beschreven, door thermische polymerisatie van (dihydrodicyclopentadienyl)maleaten en -fumaraten met de formule 1 bij 220 tot 300°C in afwezigheid van een katalysator.

Volgens de uitvinding verkrijgt men de oligomeren in hoge opbrengsten zonder dat er tijdens de polymerisatie van het monomeer enige gelvorming optreedt, zoals te begrijpen valt omdat de thermische polymerisatie, die de oligomeren oplevert, in een bepaald temperatuursgebied in afwezigheid van een katalysator wordt uitgevoerd. Als men deze polymerisatie bijvoorbeeld in aanwezigheid van een radicalenpolymerisatie-katalysator uitvoert, verloopt zij onvermijdelijk onder zo ernstige gelvorming, dat het moeilijk wordt het oligomeer te bereiden. Men veronderstelt, dat de zure oligomeren van de uitvinding met de verbindingen met de formule 2 als bouwsteen estergroepen in hun hoofdketens bevatten, terwijl de oligomeren met de verbindingen met de formule 3 als bouwsteen niet slechts estergroepen bevatten in de zijketens, maar ook in de hoofdketens. In dit opzicht vertonen de oligomeren van de uitvinding een wezenlijk verschil met de tot dusver bekende koolwaterstofharsen en gemodificeerde koolwaterstofharsen.

Het bij de uitvinding te gebruiken mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat kan worden verkregen door ringopenende verestering van bijvoorbeeld 5- of 6-hydroxy-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-metanoindeen (gehydroxyleerd dicyclopentadien) met maleïnezuuranhydride of door een zuur additiereactie van dicyclopentadien met maleïnezuur. In dit geval kan men dicyclopentadien, maleïnezuuranhydride en water tegelijkertijd in de reactor

7909069

brengen en aan reactie onderwerpen, omdat de zuuradditiereactie aanzienlijk later dan de vorming van maleïnezuur plaats heeft. Men kan het di(dihydrodicyclopentadienyl)-maleaat verkrijgen door 5- of 6-hydroxy-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-metanoindeeen (gehydroxyleerd dicyclopentadien) en maleïnezuuranhydride of maleïnezuur in een molverhouding van 2:1 te onderwerpen aan een veresteringsreactie of overesteringsreactie tussen gehydroxyleerd dicyclopentadien en een dialkylmaleaat.

Tijdens bovengenoemde reacties kan er mogelijk isomerisatie optreden van de cis maleoylgroep in de transfumaroylgroep. De aan- of afwezigheid van dit isomeer of de hoeveelheid isomeer, die in het reactiesysteem aanwezig is, heeft geen enkel effect op het volgens de uitvinding te bereiden oligomeer. Dit betekent, dat men bij de uitvinding mono(dihydrodicyclopentadienyl)fumaraat evengoed kan gebruiken als mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat. Op dezelfde wijze kan men bij de uitvinding di(dihydrodicyclopentadienyl)fumaraat evengoed gebruiken als di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat. Men kan dit di(dihydrodicyclopentadienyl)fumaraat verkrijgen door bijvoorbeeld een veresteringsreactie tussen gehydroxyleerd dicyclopentadien en fumaarzuur.

Thans zullen de eigenschappen van de volgens de uitvinding te bereiden oligomeren worden beschreven. Boven beschreven oligomeren hebben onveranderlijk een verwekingspunt van 50 tot 180°C en zij zijn in organische oplosmiddelen oplosbaar. Van deze oligomeren hebben de zure oligomeren, die de verbindingen met de formule 2 als zich herhalende eenheid bevatten, een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 400 tot 2000, bij voorkeur van 500 tot 1500. Als het numeriek gemiddelde molecuulgewicht minder dan 400 bedraagt, bevat het oligomeer een overvloed aan laag moleculaire componenten en geeft het een onaangename geur af en is het vanwege zijn wasachtige constitutie en heterogene samenstelling voor het beoogde doel ongeschikt gebleken. Als het numeriek gemiddelde molecuulgewicht meer dan 2000 bedraagt, is het oligomeer slechter verenigbaar met rubbers en synthetische harsen en slechter oplosbaar in oplosmiddelen en is dan ook ongeschikt gebleken. Zure oligomeren hebben een verwekingspunt van 50 tot 180°C, bij voor-

7909069

keur van 60 tot 150°C. De reden voor de beperking van het verwekingspunt tot het genoemde traject is hetzelfde als de reden voor de bovengenoemde beperking ten aanzien van het numeriek gemiddelde molecuulgewicht.

5 Bovengenoemde zure oligomeren hebben een joodgetal van 60 tot 102. Als het joodgetal minder dan 60 bedraagt vertoont het oligomeer, vanwege zijn gebrek aan gehalte aan reactieve onverzadigde binding, geen voldoende effect bij de verbetering van rubbers en synthetische harsen, vertoont het neiging tot
10 gelvorming in de loop van de polymerisatie en is het ongeschikt gebleken. De bovengrens van 102 voor het joodgetal komt overeen met het joodgetal van mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat en mono(dihydrodicyclopentadienyl)fumaraat, die de monomeren zijn, waarvan men bij de oligomeren van de uitvinding uitgaat. In de
15 praktijk is het dan ook onder geen enkele omstandigheid mogelijk, dat een volgens de uitvinding bereid zuur oligomeer een joodgetal van meer dan 102 bereikt.

 Voorts zijn de zure oligomeren oplosbaar in oplosmiddelen van het ketontype, estertype en eenwaardige alcoholtype met
20 1 tot 3 koolstofatomen en geven zij in deze oplosmiddelen geen onoplosbare stoffen. Voorbeelden van oplosmiddelen, waarin de zure oligomeren oplosbaar zijn, zijn met name aceton, methylethylketon, methyilisobutylketon, cyclohexanon, methylacetaat, ethylacetaat, n-propylacetaat, isopropylacetaat, butylacetaat,
25 γ-valerolacton, benzylacetaat, methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol en 2-ethylhexanol. De specifieke sterke oplosbaarheid in methanol vormt op zichzelf een van de opmerkelijke eigenschappen van de zure oligomeren van de uitvinding.

30 De oligomeren die een verbinding met de formule 3 als bouwsteen hebben, hebben een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 500 tot 2000, bij voorkeur van 550 tot 1500. Als het numeriek gemiddelde molecuulgewicht minder dan 500 bedraagt, bevat het oligomeer een overvloed aan laag moleculaire componenten en geeft
35 het een onaangename geur af, vanwege zijn viskeuze vloeibare constitutie en is dan ook ongeschikt voor de beoogde toepassingen

7909069

gebleken. Als het numeriek gemiddelde molecuulgewicht meer dan 2000 bedraagt, is het oligomeer ook ongeschikt gebleken, omdat het gebrekkig onverenigbaar is met rubbers en synthetische harsen en gebrekkig oplosbaar is in oplosmiddelen. Deze oligomeren hebben
 5 een verwekingspunt van 50 tot 180°C, bij voorkeur van 60 - 150°C. De reden voor de beperking van het verwekingspunt tot dit bepaalde traject is hetzelfde als voor de beperking van het bovengenoemde numeriek gemiddelde molecuulgewicht.

Deze oligomeren hebben een joodgetal van 75 tot 134. Als
 10 het joodgetal minder dan 75 bedraagt, heeft het oligomeer vanwege zijn gebrek aan gehalte aan reactieve onverzadigde verbinding onvoldoende effect bij de verbetering van rubbers en synthetische harsen, vertoont het neiging tot gelvorming in de loop van de polymerisatie en is het ongeschikt gebleken. De bovengrens 134
 15 van het joodgetal komt overeen met het joodgetal van di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat en di(dihydrodicyclopentadienyl)fumaraat, die de monomeren zijn, waarvan men bij de oligomeren van de uitvinding uitgaat. In de praktijk is het dan ook onder geen enkele omstandigheid mogelijk, dat een volgens de uitvinding bereid
 20 oligomeer een joodgetal van meer dan 134 verkrijgt.

Voorts zijn deze oligomeren van de uitvinding oplosbaar in oplosmiddelen van het aromatische koolwaterstoftype, ketontype en estertype en geven zij in deze oplosmiddelen geen onoplosbare stoffen. Voorbeelden van oplosmiddelen, waarin deze oligomeren
 25 oplosbaar zijn, zijn met name benzeen, tolueen, xyleen, aceton, methylethylketon, methylisobutylketon, cyclohexanon, methylacetaat, ethylacetaat, n-propylacetaat, isopropylacetaat, butylacetaat, γ -valerolacton en benzylacetaat.

Thans zal de werkwijze voor het bereiden van de oligomeren
 30 van de uitvinding worden beschreven. Bij de onderhavige uitvinding is de polymerisatietemperatuur beperkt tot 220 tot 300°C, bij voorkeur tot 230 tot 280°C. Als de temperatuur minder dan 220°C is vereist produktie van een oligomeer met een gewenst molecuulgewicht veel meer tijd dan normaliter kan worden toegestaan, terwijl de reactie zelf niet erg stabiel verloopt en daarbij nauwelijks produkt oplevert, dat bovendien vaak een wasachtige laag mole-
 35

7909069

culaire stof of viskeuze, laag moleculaire vloeistof blijkt te zijn. Een polymerisatietemperatuur van meer dan 300°C is ongeschikt gebleken, omdat boven deze grens het polymerisatieprodukt sterk getint is en een onoplosbare gel bevat. De polymerisatie vereist geen gebruik van een radicalen of niet radicalen katalysator. Hoewel de reactietijd liefst 0,5 tot 20 uur bedraagt, is hiervoor geen bepaalde grens vereist. De polymerisatiereactie verloopt zonder aanwezigheid van een katalysator en de kookpunten van mono(dihydrodicyclopentadienyl) maleaat, mono(dihydrodicyclopentadienyl)fumaraat, di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat en di(dihydrodicyclopentadienyl)fumaraat, van welke monomeren men voor de oligomeren van de uitvinding uitgaat, liggen onveranderlijk boven 250°C. Men kan de polymerisatiereactie dan ook zelfs onder atmosferische druk doeltreffend uitvoeren. Eventueel kan men haar uitvoeren in een afgesloten reactor bij de voorgeschreven temperatuur onder de door de polymerisatietemperatuur ontwikkelde autogene druk onder gebruikmaking van een oplosmiddel als methylethylketon of aceton in geval van een zuur oligomeer met een verbinding met de formule 2 als zich herhalende eenheid of een oplosmiddel als tolueen of xyleen in geval van een oligomeer met een verbinding met de formule 3 als herhalende eenheid. Desgewenst kan men voor de polymerisatiereactor het inwendige van het reactiesysteem doorsnuien met een inert gas als stikstof, opdat het vervolgens geproduceerde oligomeer wordt beschermd tegen mogelijke verkleuring of ontleding.

Nadat de polymerisatie voltooid is, kan men het beoogde oligomeer uit het verkregen reactiemengsel winnen door uit het reactiemengsel onveranderde reagentia, laag moleculaire reactieprodukten en verbruikt oplosmiddel door destillatie of op andere geschikte algemeen bekende wijze te verwijderen ten einde de hoog moleculaire produkten te isoleren.

Men kan de op boven beschreven wijze bereide oligomeren van de uitvinding op verschillende wijzen toepassen. Zo zijn zij bijvoorbeeld zeer geschikt als bestanddelen voor verven, drukinkten, drukgevoelige kleefmiddelen, andere kleefmiddelen, enz.. Bovendien kan men de zure oligomeren met een verbinding met de

7909069

formule 2 als herhalende eenheid gebruiken als bestanddelen voor nitrilrubber en andere sterk polaire rubbers. Voorts kan men de zure oligomeren als alicyclische polycarbonzuren goed gebruiken als uitgangsstof voor verschillende synthetische harsen.

5 De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe. De eigenschappen van de in deze voorbeelden beschreven oligomeren werden als volgt bepaald.

Tint. Deze was bepaald volgens de Gardner methode onder gebruikmaking van een gesmolten monster van een gegeven oligomeer.

10 Verwekingspunt. Dit werd bepaald volgens de ring- en kogelmethode in overeenstemming met de Japanse industriële standaard (hierna afgekort als "JIS") K 2531.

Zuurgetal. Dit werd bepaald volgens JIS K 0070.

Joodgetal. Dit werd bepaald volgens JIS K 0070.

15 Numeriek gemiddeld molecuulgewicht. Dit werd bepaald volgens de dampdrukevenwichtsmethode onder gebruikmaking van aceton als oplosmiddel.

Oplosbaarheid in oplosmiddel. Deze werd bepaald volgens een werkwijze, waarbij men achtereenvolgens een bepaald oplosmiddel
20 toevoegde aan een oligomeermonster tot een oligomeerconcentratie van 30 gew.%, het verkregen mengsel 30 minuten bij 25°C schudde en de verkregen oplossing analyseerde.

Voorbeeld I

In een roestvrij stalen autoclaaf met een inhoud van 1 liter
25 bracht men 500g mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat en sloot de autoclaaf met zijn deksel af, waarna men vervolgens stikstofgas in de autoclaaf leidde ten einde de aanwezige gasfase te verdrijven. Daarna werd de autoclaaf 5 uur op 250°C verhit en geschud ten einde het monomeer te doen polymeriseren. Daarna koelde men de
30 autoclaaf tot 150°C af. De autoclaafinhoud werd overgebracht naar een 1 liter vierhalskolf, voorzien van een roerder, thermometer en stikstofinlaatbuis. Het mengsel in de kolf werd op 180°C verhit en terwijl men continu een stikstofstroom doorleidde, hield men het geheel bij deze temperatuur onder vacuum ten einde laag
35 moleculaire reactieprodukten af te destilleren en een oligomeer te winnen. De eigenschappen van dit oligomeer worden gegeven in tabel A.

7909069

Voorbeeld II

In dezelfde autoclaaf als gebruikt in voorbeeld I bracht men 400g mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat en 200g methylisobutylketon. Daarna liet men het monomeer 6 uur bij 240°C polymeriseren volgens de werkwijze van voorbeeld I. Vervolgens koelde men de autoclaaf tot kamertemperatuur af. Daarna bracht men het reactiemengsel uit de autoclaaf over naar dezelfde 1 liter vierhalskolf. In de kolf werd het op 150°C vernit ten einde methylisobutylketon af te destillieren en verder op 180°C vernit en, terwijl men een continue stikstofstroom doorleidde, bij deze temperatuur onder vacuum gehouden ten einde laag moleculaire reactieprodukten af te destillieren. Aldus verkreeg men een oligomeer waarvan de eigenschappen zijn weergegeven in tabel A.

Voorbeeld III

In een 1 liter vierhalskolf, voorzien van roerder, terugvloei-koeler, thermometer en stikstofinlaatbuis, bracht men 600g mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat, verhitte onder doorleiding van een continue stikstofstroom en continu roeren op 210°C, hield deze temperatuur ter verkrijging van polymerisatie van het monomeer 3 uur aan en verhitte daarna op 240°C en hield deze temperatuur 5 uur aan ter verdere reactie. Na de reactie koelde men het reactiemengsel tot 180°C af en onderwierp het na vervanging van de terugvloei-koeler door een vacuumdestillatie-ontvanger aan vacuumdestillatie ter verdrijving van laag moleculaire reactieprodukten. De eigenschappen van het vervolgens verkregen oligomeer waren als getoond in tabel A.

7909069

Tabel A

	Eigenschap	Voorbeeld I	II	III
5	Opbrengst (in %)	94	96	88
	Tint (op Gardnerschaal)	10	6	9
	Verwekingspunt (°C)	105	95	98
	Zuurgetal	198	214	221
	Joodgetal	74	82	75
10	Numeriek gemiddeld moleculair gewicht	610	570	540
	Oplosbaarheid in: Methanol	o	o	o
	Aceton	o	o	o
	Ethylacetaat	o	o	o

15 (Opmerking) Een kringetje (o) betekent, dat de oplosbaarheid van een bepaald oligomeer zo groot was, dat er een heldere oplossing werd geproduceerd.

20 Vergelijkend voorbeeld 1

Men herhaalde de werkwijze van voorbeeld I maar veranderde de reactietemperatuur in 200°C. Na de reactie behandelde men het reactiemengsel als in voorbeeld I ter verdrijving van laag moleculaire reactieprodukten door destillatie. De overblijvende oplossing gaf na afkoeling tot kamertemperatuur een troebele, viskeuze brij, die volkomen verschilde van het in voorbeeld I verkregen transparante oligomeer. Dit produkt, bleek bij analyse een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 290 te hebben, hetgeen er op wees, dat er nagenoeg geen polymerisatie van het monomeer had plaats gehad.

30 Vergelijkend voorbeeld 2

In dezelfde inrichting als in voorbeeld I bracht men 400g mono(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat, 4g dicumylperoxyde en 200g methylisobutylketon en verhitte 5 uur op 180°C ter polymerisatie. Na verhitting koelde men de autoclaaf af. Het reactiemengsel in de autoclaaf bleek bij analyse een grote hoeveelheid in de loop van de verhitting gevormde gel te bevatten. Er was geen op-

7909069

losbaar oligomeer als in voorbeeld I werd verkregen, geproduceerd.

Referentievoorbeeld A

Ten einde de in voorbeelden I en II verkregen oligomeren op verenigbaarheid met verschillende hoog moleculaire stoffen te beproeven vermengde men monsters van een bepaald oligomeer en verschillende hoog moleculaire stoffen in een verhouding van 1:1 en loste het verkregen mengsel onder verkrijging van een 10% oplossing op in een 2:1 mengsel van benzeen en methylethylketon. Men streek deze oplossing uit op een transparante glasplaat en liet haar opdrogen tot een folie, dat men visueel op troebelheid onderzocht. De resultaten zijn weergegeven in tabel B. De bij deze proef gebruikte hoog moleculaire stoffen worden onder gegeven.

Ethyleen-vinylacetaatcopolymeer. Everflex 210 van Mitsui Polychemical Kabushiki Kaisha.

Vinylchloride-vinylacetaatcopolymeer. Danka Vinyl 1000 MT van Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha.

Butadieen-acrylzuurnitrilrubber. Nypol 1432J van Japanese Geon Co., Ltd.

Natuurrubber met Mooney-viscositeit 55.

Epxyhard. Epicoat 828 van Shell Chemical Company.

Tabel B

		Voorbeeld I II	
Hoog moleculaire stof			
	Ethyleen-vinylacetaatcopolymeer	x	x
25	Vinylchloride-vinylacetaatcopolymeer	o	o
	Butadieen-acrylzuurnitrilrubber	o	o
	Natuurrubber	x	x
	Epoxyhars	o	o

(Opmerking) o: Sterke verenigbaarheid en geen troebelheid.
x: Gebrekkige verenigbaarheid en zeer troebele film.

De volgens de uitvinding geproduceerde zure oligomeren kunnen worden gebruikt als modificatoren voor rubbers en synthetische harsen met bijzonder sterke polariteit. Men kan ze met name gebruiken in produkten als rubbers, verven, drukinkten, drukge-

7909069

voelige kleefmiddelen en andere kleefmiddelen, die tegenwoordig uitsluitend zijn gebaseerd op terpentijnharsen, terpentijnhars-esters en polyterpenen.

Voorts kunnen de zure oligomeren van de uitvinding, omdat
 5 zij alicyclische polycarbonzuren zijn, als uitgangsstoffen worden gebruikt voor synthetische harsen als alkylharsen, polyesterharsen en polyamideharsen en ook als bestanddelen ter vermenging met dergelijke harsen. Aldus kan men ze op een groot aantal verschillen-
 de wijzen toepassen.

10 Voorbeeld IV

In een roestvrij stalen autoclaaf van 1 liter bracht men 500g di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat en sloot de autoclaaf met zijn deksel af, terwijl men vervolgens stikstofgas in de autoclaaf leidde ten einde de daarin aanwezige gasfase te verdrij-
 15 ven. Daarna werd de autoclaaf op 250°C verhit en 5 uur bij deze temperatuur geschud ten einde het monomeer te doen polymeriseren. Vervolgens werd de autoclaaf tot 150°C afgekoeld. Men bracht het reactiemengsel uit de autoclaaf over naar een 1 liter vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en stikstofinlaatbuis. In de kolf
 20 werd het reactiemengsel op 180°C verhit en terwijl men continu een stikstofstroom doorleidde, bij deze temperatuur onder vacuum gehouden ten einde laag moleculaire reactieprodukten af te destilleren en een oligomeer te winnen. De eigenschappen van dit oligomeer worden weergegeven in tabel C.

25 Voorbeeld V

In dezelfde autoclaaf als in voorbeeld IV bracht men 400g di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat en 200g xyleen. Daarna liet men het monomeer 5 uur bij 240°C polymeriseren volgens de werkwijze van voorbeeld IV. Vervolgens koelde men de autoclaaf tot kamer-
 30 temperatuur af. Daarna bracht men het reactiemengsel uit de autoclaaf over naar dezelfde 1 liter vierhalskolf als in voorbeeld IV. In de kolf werd het op 150°C verhit ten einde xyleen af te destilleren en verder op 180°C verhit en terwijl men een continue stikstofstroom doorleidde, bij deze temperatuur onder vacuum ge-
 35 houden ten einde laag moleculaire reactieprodukten af te destilleren. Aldus verkreeg men een oligomeer met de eigenschappen als weer-

7909069

gegeven in tabel C.

Voorbeeld VI

In een 1 liter vierhalskolf, voorzien van roerder, terugvloeikoeler, thermometer en stikstofinlaatbuis bracht men 600g di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat, verhitte op 230°C terwijl men een continue stikstofstroom doorleidde en voortdurend roerde en hield deze temperatuur 2 uur aan ten einde het monomeer te doen polymeriseren en verhitte daarna op 245°C en hield deze temperatuur 3 uur aan ter verdere reactie. Na de reactie koelde men het reactiemengsel tot 180°C af en onderwierp het na de terugvloeikoeler door een vacuumontvanger te hebben vervangen aan vacuumdestillatie ten einde laag moleculaire reactieprodukten af te destilleren. De eigenschappen van het vervolgens verkregen oligomeer zijn weer-

Vergelijkend voorbeeld 3

Men herhaalde de werkwijze van voorbeeld IV maar veranderde de reactietemperatuur in 200°C. Na de reactie behandelde men het reactiemengsel als in voorbeeld IV ten einde laag moleculaire reactieprodukten af te destilleren. De verkregen oplossing wilde na afkoeling tot kamertemperatuur niet verstarren maar ging over in een viskeuze vloeistof. Dit produkt bleek bij analyse een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 430 te hebben, hetgeen er op wees, dat het monomeer nagenoeg niet gepolymeriseerd was.

Vergelijkend voorbeeld 4

In dezelfde inrichting als in voorbeeld IV bracht men 400g di(dihydrodicyclopentadienyl)maleaat, 4g dicumylperoxyde en 200g xyleen en verhitte 5 uur op 180°C ter polymerisatie. Na de verhitting koelde men de autoclaaf af. Het reactiemengsel in de autoclaaf bleek bij analyse een grote hoeveelheid bij de verhitting gevormde gel te bevatten. Er werd geen oplosbaar oligomeer als in voorbeeld IV werd verkregen geproduceerd.

7909069

Tabel C

Eigenschap		Voorbeeld	IV	V	VI
5	Opbrengst (in %)		92	95	90
	Tint (op Gardnerschaal)		8	5	7
	Verwekingspunt (°C)		94	89	90
	Joodgetal		101	93	96
	Numeriek gemiddeld molecuulgewicht		880	820	800
10	Oplosbaarheid in: Tolueen		o	o	o
	Aceton		o	o	o
	Ethylacetaat		o	o	o

(Opmerking) Een kringetje (o) betekent, dat de oplosbaarheid van een bepaald oligomeer zo groot was, dat er een heldere oplossing werd geproduceerd.

Vergelijkingsvoorbeeld B

Ter beproeving van de in voorbeelden IV en V verkregen oligomeren op verenigbaarheid met verschillende hoog moleculaire stoffen, vermengde men monsters van een bepaald oligomeer en verschillende hoog moleculaire stoffen in een verhouding van 1:1 en loste het verkregen mengsel ter bereiding van een 10% oplossing op in benzeen. Men streek deze oplossing uit op een transparante glasplaat en liet haar opdrogen tot een folie, dat men visueel op troebelheid veroordeelde. De bij deze proef gebruikte hoog moleculaire stoffen waren

- Ethyleen-vinylacetaatcopolymeer. Everflex 210 van Mitsui Polychemical Kabushiki Kaisha.
- Vinylchloride-vinylacetaatcopolymeer. Denka Vinyl 1000 MT van Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha.
- Natuurrubber met Mooneyviscositeit 55.
- Styreen-isopreen blokcopolymeer: Califlex TR-1107 van Shell Chemical Company.
- Epoxyhars: Epicoat 828 van Shell Chemical Company.
- De resultaten zijn weergegeven in tabel D.

7909069

Tabel D

		Voorbeeld	IV	V
	Hoog moleculaire stof			
5	Ethyleen-vinylacetaatcopolymeer		o	o
	Vinylchloride-vinylacetaatcopolymeer		o	o
	Natuurrubber		o	o
	Styreen-isopreen blockcopolymeer		o	o
	Epoxyhars		o	o
10	(Opmerking) o: Sterke verenigbaarheid en geen troebelheid. x: Tamelijk slechte verenigbaarheid en lichte troebelheid.			
	Deze nieuwe, volgens de uitvinding verkregen oligomeren zijn geschikt als modificatoren voor rubbers en synthetische harsen.			
15	Men kan ze met name gebruiken bij produkten als rubbers, verven, drukinkten, drukgevoelige kleefmiddelen en andere kleefmiddelen, die tegenwoordig uitsluitend zijn gebaseerd op natuurlijke harsen als terpentijnharsen, terpentijnharsesters en polyterpenen en op synthetische harsen als koolwaterstofharsen met polaire groepen.			

7909069

C o n c l u s i e s

1. Oligomeer met als bouwsteen (dihydrodicyclopentadienyl) maleaat of -fumaraat met de algemene formule 1, waarin R waterstof of een groep met de formule 4 voorstelt en met een verwekingspunt van 50 tot 180°C, dat oplosbaar is in organische oplosmiddelen.
2. Oligomeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het verwekingspunt 60 tot 150°C bedraagt.
3. Oligomeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de substituent R in de algemene formule 1 waterstof voorstelt en het oligomeer een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 400 tot 2000 en een joodgetal van 60 tot 102 heeft.
4. Oligomeer volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de organische oplosmiddelen, waarin het oligomeer oplosbaar is, oplosmiddelen van het ketontype, estertype en eenwaardige alcoholtype met 1 tot 8 koolstofatomen zijn.
5. Oligomeer volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het numeriek gemiddelde molecuulgewicht 500 tot 1500 bedraagt.
6. Oligomeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de substituent in de algemene formule 1 de formule 4 heeft en het oligomeer een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 1500 tot 2000 en een joodgetal van 75 tot 134 heeft.
7. Oligomeer volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de organische oplosmiddelen, waarin het oligomeer oplosbaar is, oplosmiddelen van het aromatische koolwaterstoftype, ketontype en estertype zijn.
8. Oligomeer volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het numeriek gemiddelde molecuulgewicht 550 tot 1500 bedraagt.
9. Werkwijze voor het bereiden van een oligomeer met als bouwsteen een verbinding met de algemene formule 1, waarin R waterstof of een groep met de formule 4 voorstelt en met een verwekingspunt van 50 tot 180°C, dat in organische oplosmiddelen oplosbaar is met het kenmerk, dat men (dihydrodicyclopentadienyl)maleaat of -fumaraat met de algemene formule 1 in afwezigheid van een katalysator bij een temperatuur van 220 tot 300°C thermisch laat polymeriseren.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de

7909069

polymerisatietemperatuur 230 tot 280°C bedraagt.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men de polymerisatiereactie in afwezigheid van een oplosmiddel uitvoert.

12. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men
5 de polymerisatiereactie in aanwezigheid van een oplosmiddel uitvoert.

13. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het oligomeer een verwekingspunt van 60 tot 150°C heeft.

14. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de
10 substituent R in de algemene formule 1 waterstof voorstelt en het oligomeer een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 400 tot 2000 en een joodgetal van 60 tot 102 heeft.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de organische oplosmiddelen, waarin het oligomeer oplosbaar is,
15 oplosmiddelen van het ketontype, estertype en eenwaardige alcoholtype met 1 tot 8 koolstofatomen zijn.

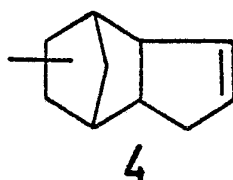
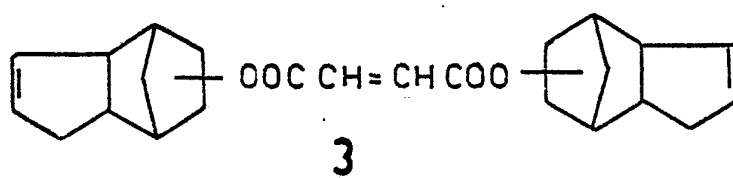
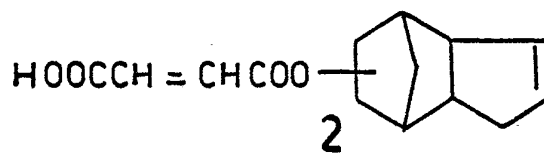
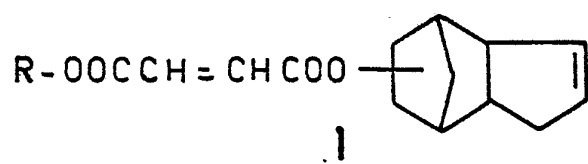
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het oligomeer een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 500 tot 1500 heeft.

17. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de
20 substituent R in de algemene formule 1 de formule 4 heeft en het oligomeer een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 500 tot 2000 en een joodgetal van 75 tot 134 heeft.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat de
25 organische oplosmiddelen, waarin het oligomeer oplosbaar is, oplosmiddelen van het organische koolwaterstoftype, ketontype en estertype zijn.

19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het
30 oligomeer een numeriek gemiddeld molecuulgewicht van 550 tot 1500 heeft.

7-009069
p/c



HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.

7909069