

Pat. Z. 7.78.023 IIc/39c Frankfurt a. Main.

Büro: 11.8.44

BAG Target

3414 30/4.17

Dr. W/F. 1388

Krefeld-Uerdingen, den 12. August 1944

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Es wurde gefunden, dass man technisch wertvolle Kondensationsprodukte erhält, wenn man Aralkylhalogenide mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen vorzugsweise in Anwesenheit von Kondensationsmitteln erhitzt. Die Reaktion vollzieht sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und führt im allgemeinen zu öligen bis harzartigen Kondensationsprodukten.

Es wurde ferner gefunden, dass es namentlich für die Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte der genannten Art von Vorteil ist, wenn man bei dieser Kondensation noch Maleinsäureanhydrid oder unter den Reaktionsbedingungen darin übergehende Verbindungen, wie z.B. Maleinsäure, zusetzt. Man erhält so Kondensationsprodukte, die die Säureanhydridgruppe enthalten und die infolgedessen einer veresternden Nachbehandlung mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, mit Phenolen oder löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd zugänglich sind. Auf diese Weise können die Eigenschaften der Produkte in einer für manche Verwendungszwecke erwünschten Weise abgeändert werden. Durch den Zusatz von Maleinsäureanhydrid usw. wird ausserdem in der Regel der Reaktionsablauf beschleunigt und eine Erhöhung des Erweichungspunktes der Kondensationsprodukte erzielt.

Als Aralkylhalogenide können für die Herstellung der vorliegenden Kondensationsprodukte z.B. Verwendung finden: Benzylchlorid, o- oder p-Chlorbenzylchlorid, Xylylchlorid, Monochlormethyl-m-xylol, Chlormethylnaphthalin, Chlormethyläthylbenzol, Chlormethylisopropylbenzol, Chlormethyltriisopropylbenzol, o- und p-Xylylendichlorid, Dichlormethyl-m-xylol oder das aus Solventnaphtha nach bekannten Verfahren erhältliche Isomergemisch der Dichlormethylxylole, sowie Dichlormethylnaphthalin u.a.m.

Als ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe eignen sich vorzugsweise Propylenpolymerisate, wie Isohexylen, Isononylen, Isododecylen, Isopentadecylen oder deren Gemische, ferner aber auch Amylen, n-Dodecylen, n-Oktadecylen, Kondensationsprodukte aus Propylen mit Acetylen usw.

Auch gesättigte Verbindungen, die unter den Versuchsbedingungen in ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe übergehen, wie z.B. chloriertes Paraffin, können Verwendung finden. Auch Gemische der verschiedenen vorerwähnten Aralkylhalogenide oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe können als Ausgangsmaterial benutzt werden.

Als Kondensationsmittel kommen z.B. Metalle in Betracht, wie Zink, Eisen oder Aluminium, Metallsalze, wie das Chlorid oder Naphthenat des Zinks, das Chlorid oder Resinat des Eisens und Aluminiumchlorid. Auch Jod sowie das unter dem Namen "Tonsil" im Handel befindliche grossoberflächige Hydrosilikat können beispielsweise Verwendung finden.

Die Kondensation wird im allgemeinen unter Erhitzen durchgeführt, wobei die Temperaturen in der Regel zwischen etwa 80-300° liegen. Im einzelnen hängen die anzuwendenden Reaktionstemperaturen von der besonderen Natur der Ausgangsstoffe und deren Mengenverhältnis, vom Kondensationsmittel und den gewünschten Eigenschaften der Kondensationsprodukte ab.

Die Mengenverhältnisse der angewandten Ausgangsstoffe können in weiten Grenzen schwanken; Maleinsäureanhydrid wird im allgemeinen in geringeren als molaren Mengen zugesetzt.

Die flüssigen Kondensationsprodukte eignen sich z. B. als Weichmacher, während die harzartigen Produkte auf Grund ihrer guten Verträglichkeit mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie mit Leinöl mit Vorteil als Rohstoff für die Lackindustrie Verwendung finden können.

Beispiel 1. Eine Mischung von 970 Gewichtsteilen Monochlormethyl-oxylol, 3450 Gewichtsteilen Isononylen (Kp. 130-145°) und 1 Gewichtsteil Zinknaphthenat wird unter Rückfluss allmählich erhitzt, bis bei etwa 130-135° eine deutliche Chlorwasserstoffentwicklung beginnt. Anschliessend wird innerhalb 6-7 Stunden langsam auf 140-155° angeheizt und diese Temperatur 3 Stunden beibehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann durch fraktionierte Destillation von unverändertem Isononylen befreit. Aus dem anfallenden flüssigen Rückstand lassen sich durch Destillation unter vermindertem Druck (Kp. 1/125-250°) 1200 Gewichtsteile eines klaren, öligen Kondensationsproduktes gewinnen. Es zeigt folgende Konstanten:

Säurezahl: 0,2
Verseifungszahl: 1,8

Jodzahl: 63
Chlorgehalt: 0,12%

Als Destillationsrückstand verbleiben 87 Gewichtsteile eines harzigen Nebenproduktes vom Erweichungspunkt 96° .

Beispiel 2. 203 Gewichtsteile des bei der Chlormethylierung von Solventnaphtha erhältlichen Gemisches der isomeren *m,m*-Dichlortetramethylbenzole werden mit 1008 Gewichtsteilen Isononylen (Kp. $130-145^{\circ}$) und 0,05 Gewichtsteilen Zinknaphthenat unter Rückfluss allmählich erhitzt. Bei etwa $130-135^{\circ}$ setzt die Chlorwasserstoffentwicklung ein. Hierauf wird innerhalb 5-6 Stunden auf $155-160^{\circ}$ angeheizt und diese Temperatur etwa 4 Stunden bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung beibehalten. Das anfallende flüssige Reaktionsgemisch wird durch Destillation unter vermindertem Druck von unverändertem Ausgangsmaterial befreit. Aus dem anfallenden Rückstand lässt sich durch Destillation ein klares, öliges Kondensationsprodukte gewinnen (293 Gewichtsteile vom Kp. $175-300^{\circ}$, leicht löslich in Leinöl und Lackbenzin). Es zeigt folgende Konstanten:

Säurezahl:	0,8	Jodzahl:	60
Verseifungszahl:	2,5	Chlorgehalt:	0,1%

Beispiel 3. Werden in dem Beispiel 2 203 Gewichtsteile des Gemisches der *m,m*-Dichlortetramethylbenzole in Gegenwart von nur 126 Gewichtsteilen Isononylen umgesetzt, so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung 233 Gewichtsteile eines klaren, in Leinöl und Lackbenzin löslichen Hartharzes, das folgende Konstanten zeigt:

Säurezahl:	0,5	Jodzahl:	93
Verseifungszahl:	3	Chlorgehalt:	0,1%
Erweichungspunkt:	122°		

Beispiel 4. Eine Mischung von 115 Gewichtsteilen eines durch Chlormethylierung von Naphthalin mit Formaldehydlösung und Chlorwasserstoff in an sich bekannter Weise hergestellten Monochlormethylnaphthalins, 202 Gewichtsteilen Isododecylen (Kp. $180-205^{\circ}$) und 0,05 Gewichtsteilen Zinknaphthenat wird am Rückflusskühler unter Rühren erhitzt. Bei 145° setzt eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein, welche nach zweistündiger Versuchsdauer, während der die Temperatur auf $195-200^{\circ}$ gesteigert wird, beendet ist. Das anfallende flüssige Reaktionsprodukt enthält geringe Teile eines unlöslichen Nebenproduktes, das durch Filtrieren entfernt wird. Aus den anfallenden Filtraten lässt sich nach Entfernung der leichter flüchtigen Bestandteile ein klares, braunstichiges Weichharz gewinnen (123 Gewichtsteile). Es zeigt folgende Kennzahlen:

Säurezahl:	0,8	Jodzahl:	83
Verseifungszahl:	4	Chlorgehalt:	0,1%
Viskosität bei 90° :	5 E ^o		

Beispiel 5. 203 Gewichtsteile des bei der Chlormethylierung von Solventnaphtha erhältlichen Gemisches der isomeren 2,4'-Dichlor-tetramethylbenzole werden im Gemisch mit 170 Gewichtsteilen Isododecylen (Kp. 175-210°) und 0,05 Gewichtsteilen Zinknaphthenat langsam unter Rückfluss erhitzt, bis bei 180° die Chlorwasserstoffabspaltung einsetzt. Hierauf wird ansteigend innerhalb 2 1/2 - 3 Stunden auf 230° angeheizt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird das anfallende Reaktionsgemisch durch Destillation unter vermindertem Druck von unverändertem Ausgangsmaterial (in der Hauptsache Isododecylen) befreit. Der erhaltene Rückstand (244 Gewichtsteile) ist ein klares, gelblich braunes Harz, das in Leinöl und Lackbenzin löslich ist. Es zeigt folgende Konstanten:

Säurezahl:	0	Jodzahl:	126
Verseifungszahl:	0	Chlorgehalt:	unter 0,5%
Erweichungspunkt:	60°		

Beispiel 6. Wird in Beispiel 5 unter Zusatz von 10 Gewichtsteilen Maleinsäureanhydrid gearbeitet, so erhält man 264 Gewichtsteile eines klaren Harzes mit folgenden Konstanten:

Säurezahl:	11,6	Jodzahl:	89
Verseifungszahl:	22,4	Chlorgehalt:	unter 0,5%
Erweichungspunkt:	68°		

Beispiel 7. Eine Mischung aus 500 Gewichtsteilen Isododecylen (Kp. 180-210°) und 486 Gewichtsteilen einer Mischung eines durch Chlormethylierung von Solventnaphtha mit Formalin und Salzsäure in an sich bekannter Weise hergestellten Gemisches von 280 Gewichtsteilen Dimethylbenzylchlorid (Isomerengemisch) und 241 Gewichtsteilen 2,4'-Dichlortetramethylbenzol (Isomerengemisch) wird am Rückflusskühler unter Rühren erhitzt. Bei 180° setzt eine lebhaftere Chlorwasserstoffentwicklung ein, die nach 14-15stündiger Versuchsdauer, während der die Temperatur allmählich auf 210-220° gesteigert wird, beendet ist. Durch Destillation unter vermindertem Druck werden leichter flüchtige Bestandteile des Reaktionsgutes entfernt, wobei 640 Gewichtsteile eines klaren, zähen Harzes zurückbleiben. Das Harz ist in Lackbenzin, Leinöl und aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht löslich und zeigt folgende Kennzahlen:

Säurezahl:	0,7	Jodzahl:	108
Verseifungszahl:	10-11	Viskosität bei 100°:	12 E°

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Aralkylhalogenide mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die unter den Reaktionsbedingungen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, vorzugsweise in Gegenwart eines Kondensationsmittels erhitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Kondensation Maleinsäureanhydrid oder unter den Reaktionsbedingungen darin übergehende Verbindungen mitverwendet.