

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

J. 72.400 Vc/39c v. 2. G. 1942

1296 Dr. W./F.

Brefeld-Urdingen, den 30. Mai 1942

BAG Target

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensations-
produkten.

Es ist bekannt, stickstoffhaltige lineare hochpolymere Kondensationsprodukte durch Kondensation von Polyaminen und Polyalkoholen mit Diurethanen oder solchen Monourethanen, die ausser der Urethangruppe noch mindestens eine weitere zur Kondensation mit den vorerwähnten Ausgangsstoffen geeignete funktionelle Gruppe führen, zu kondensieren.

Es wurde nun gefunden, dass man in technisch einfacher Weise zu linearen hochpolymeren Kondensationsprodukten von ähnlichen Eigenschaften gelangt, wenn man ein Monourethan, das ausser der Urethangruppe keine zur Kondensation mit Aminen oder Alkoholen geeignete funktionelle Gruppe führt, mit einem Gemisch aus einem Diol und einem solchen primären oder sekundären Diamin kondensiert, in dem die Aminogruppen durch eine gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochene Kohlenstoffkette von mindestens 3 Gliedern getrennt sind.

Unter den als Ausgangsstoffe für das vorliegende Kondensationsverfahren geeigneten Monourethanen der gekennzeichneten Art seien z. B. genannt: Uräthylan, Urethan, Carbamidsäurepropylester, Carbamidsäurebutylester, Carbamidsäurephenylester und Carbamidsäurekresylester, Methyluräthylan, Äthyluräthylan, Methylurethan und Äthylurethan.

Als Diole sind z. B. geeignet: Äthylenglykol und seine höheren Homologen, wie 1,3 Propandiol, 1,4 Butandiol und 1,6-Hexandiol, ferner Polyglykole, wie Diglykol.

Als Diamine der vorerwähnten Art kommen z. B. in Frage: Propylen-diamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, 3-Methylhexamethylendiamin, Dekamethylendiamin, 1,4-Butandiol-diamindipropyl-äther und Xylylendiamin. Anstelle der diprimären Amine können auch Amine mit sekundärem Stickstoffatom verwendet werden, z. B. Monobutylhexamethylendiamin, N-Monobenzylhexamethylendiamin (herstellbar durch Hydrierung des Reaktionsgemisches aus Butylaldehyd und Benzaldehyd und überschüssigem Diamin) und Piperazin.

Die Kondensation erfolgt durch Erhitzen der Komponenten, vorzugsweise in annähernd molekularen Mengen. Im allgemeinen beginnt die Kondensation bei Temperaturen oberhalb 100° . Es empfiehlt sich, die Temperatur mit fortschreitender Umsetzung langsam zu steigern. Das Entweichen der leicht flüchtigen Reaktionsprodukte kann durch Über- oder Durchleiten eines inerten Gases, wie z.B. Stickstoff, gefördert werden. Zur Entfernung der letzten Reste der gasförmigen Reaktionsprodukte empfiehlt sich die Anwendung von vermindertem Druck.

Durch den Zusatz von Katalysatoren kann die Umsetzung beschleunigt und die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden. Als Katalysatoren eignen sich z.B. Aluminiumchlorid, Zinnchlorid und Eisenchlorid.

Die Eigenschaften der Produkte hängen, abgesehen von der Wahl der Ausgangsstoffe, namentlich von der Höhe, der Geschwindigkeit und der Dauer des Erhitzens ab. Man erhält feste, hochelastische Massen, die in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Die Kondensationsprodukte können zur Herstellung von Kunststoffen, Pressmassen und Kunstfasern Verwendung finden.

Beispiel 1.

Ein Gemisch aus 116 Gewichtsteilen Hexamethyldiamin, 90 Gewichtsteilen 1,4-Butandiol und 75 Gewichtsteilen Urethylan wird zunächst 2 Stunden auf 160° erhitzt bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat. Hierauf wird die Schmelze in weiteren 3 Stunden allmählich auf $220-240^{\circ}$ erhitzt, wobei Methanol neben geringeren Mengen Ammoniak entweicht. Die Beendigung der Kondensation macht sich durch zunehmende Viskosität der Schmelze bemerkbar. Zur leichteren Abführung der aus der Schmelze sich entwickelnden flüchtigen Reaktionsprodukte wird der Druck gegen Ende der Reaktion im Reaktionsgefäß auf etwa 50 mm Hg vermindert. Nach dem Abkühlen erhält man 210 Gewichtsteile einer hornartigen Masse, die beim Erwärmen eine hochviskose, fadenziehende Schmelze liefert.

Beispiel 2.

Ein Gemisch aus 116 Gewichtsteilen Hexamethyldiamin, 90 Gewichtsteilen 1,4-Butandiol und 130 Gewichtsteilen Carbamidsäurephenylester wird etwa 3 Stunden auf $140-170^{\circ}$ erhitzt. Nach beendeter Ammoniakentwicklung destilliert man aus der Schmelze unter

vermindertem Druck das freigewordene Phenol ab. Die Schmelze liefert nach dem Abkühlen eine hornartige Masse, die nach dem Zerkleinern und Auswaschen mit Methanol zur Entfernung von restlichem Phenol etwa 200 Gewichtsteile eines Pulvers liefert, das beim Erwärmen eine Schmelze von ähnlichen Eigenschaften ergibt, wie die in Beispiel 1 beschriebene.

Beispiel 3.

Ein Gemisch aus 200 Gewichtsteilen von 1,4-Butandiol- ω, ω -diamin-dipropyläther, 118 Gewichtsteilen Hexandiol-1,6 und 120 Gewichtsteilen Carbamidsäurephenylester wird etwa 3 Stunden auf 140-180° erhitzt. Aus der klaren Schmelze wird nach Beendigung der Ammoniakentwicklung unter vermindertem Druck das gebildete Phenol abdestilliert. Die Schmelze erstarrt zu einer glasigen Masse, die sich von restlichem Phenol durch Extrahieren mit ~~heißem~~ Methanol reinigen lässt. Das in einer Ausbeute von etwa 330 Gewichtsteilen erhaltene Kondensationsprodukt gibt beim Erwärmen eine hochviskose, fadenziehende Schmelze.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten durch Kondensation von Polyaminen und Polyalkoholen mit Urethanen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Monourethan, das ausser der Urethangruppe keine zur Kondensation mit Aminen oder Alkoholen geeignete funktionelle Gruppe führt, mit einem Gemisch aus einem Diol und einem solchen primären oder sekundären Diamin kondensiert, in dem die Aminogruppen durch eine gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochene Kohlenstoffkette von mindestens 3 Gliedern getrennt sind.