

B II ii

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten

Z 1

Es ist bekannt, <sup>daß</sup> Kondensationsprodukte durch Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff in alkalischer oder saurer Lösung entstehen. Diese Produkte sind zwar ausgezeichnet brauchbar für die Anfertigung von Gegenständen, die besonders gegen Schlag und Stoß unempfindlich sind, sie versagen jedoch vielfach, wo elastische und weiche Eigenschaften gefordert werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Struktur der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte innerhalb weiter Grenzen variieren läßt, wenn die Kondensation unter Zugabe von Umsetzungsprodukten aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit konzentrierter Salpetersäure in alkalischer oder saurer Lösung durchgeführt wird. Die erfindungsgemäß <sup>vornehmlich</sup> verwandten Umsetzungsprodukte aliphatischer Kohlenwasserstoffe werden <sup>nach</sup> den Verfahren der Patente ..... (Anmeldung R. 114 103 IVd/12o), ..... (Anmeldung R. 114 246 IVd/12o) und ..... (Anmeldung R. 114 751 IVd/12o) <sup>hoch-</sup> der Anmelderin hergestellt, wobei konzentrierte Salpetersäure zwischen 20 und 250°, zweckmäßig oberhalb 100°, mit oder ohne Anwendung von Kontakten bei Drucken bis zu rund 5 atü zur Einwirkung gebracht und die Umsetzung vorzugsweise im Gegenstrom durchgeführt wird.

Die Umsetzungsprodukte der Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure können in vielen Fällen ohne weitere Reinigung angewandt werden. Es genügt in diesen Fällen, durch einfache destillative Behandlung die Restkohlenwasserstoffe aus den Umsetzungsprodukten abzutreiben. Umsetzungsprodukte von C<sub>3</sub>- und höheren Kohlenwasserstoffen mit Salpetersäure werden dagegen zweckmäßig zum Zwecke der Abtrennung von den nicht umgesetzten Anteilen aus dem Umsetzungsgemisch herausgelöst. Die Herauslösung der Umsetzungsprodukte erfolgt mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Methanol, man kann aber auch eine Extraktion mit Alkali in wässriger oder alkoholischer Lösung vornehmen.

Die Kondensation erfolgt vornehmlich in wässriger Lösung, wobei zweckmäßig lebhaft gerührt wird, da die

erhaltenen Nitroprodukte in Wasser nur in geringem Umfange löslich sind. Die Umsetzung kann durch Zugabe von Emulgierungsmitteln, beispielsweise Sulfonaten, erleichtert werden. Man kann die Kondensation auch in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln vornehmen, unter denen beispielsweise Aceton und Methanol zu erwähnen sind. Die Eigenschaften der Kondensationsprodukte können weitgehend durch Variation der Nitroverbindungen, Kondensationstemperatur, Konzentration der Reaktionskomponenten sowie durch Aenderung aller zur Herstellung bekannten Maßnahmen beeinflusst werden. Man kann auf diese Weise sowohl Produkte von kautschukartiger Konsistenz wie auch dünnflüssige, streichfähige Massen herstellen, wobei die hervorragende Haftfähigkeit streichfähiger Massen speziell auf Metall und Holz besonders hervorzuheben ist. Die erhaltenen Produkte sind praktisch in Wasser sowie in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch eine thermische Nachbehandlung kann häufig eine Härtung der Kondensationsprodukte erreicht werden.

Die Kondensation der Ausgangsstoffe kann sowohl bei gewöhnlicher wie erhöhter Temperatur durchgeführt werden, Ebenso kann die Kondensation bei gewöhnlichem wie erhöhtem Druck erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachstehenden Ausführungsbeispiele erläutert.

#### Ausführungsbeispiel 1

Ein Gemisch, bestehend aus 36 g Paraformaldehyd, 20 g Harnstoff, 5 g KOH, 35 ccm Wasser und 35 ccm Nitroverbindungen, die durch Einwirkung von hochkonzentrierter Salpetersäure auf die C<sub>6</sub>-Fraktion eines der Kohlenoxydhydrierung entstammenden A-Kohle-Benzins nach den Verfahren der Anmeldungen R 114 103 IVd/120 und R 114 246 IVd/120 hergestellt werden können, wurde 48 Stunden bei 60° intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wurde vor geringen Resten nicht umgesetzter Nitroverbindungen abgetrennt und das am Boden abgesetzte halb feste Kondensationsprodukt getrocknet. Es entstand eine feste, etwas spröde dunkle Masse, die sich nicht schmelzen ließ und oberhalb 220° zu zersetzen begann. Das Produkt war in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton und

sämtlichen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Auch in siedendem Wasser war nur eine geringe Löslichkeit festzustellen.

#### Ausführungsbeispiel 2

Ein Gemisch, bestehend aus 8 g Harnstoff, 12 g Paraformaldehyd, 35 ccm Wasser, 5 g  $K_2CO_3$  und 25 ccm Nitroverbindungen, die wie zuvor hergestellt waren, wurde bei Zimmertemperatur 3 Tage gerührt und anschließend 3 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich an der Oberfläche eine dünne gallertartige Haut von hellgelber Farbe abgeschieden. Nach dem Abgießen der restlichen Lösung und abermaligem Waschen wurde das entstandene Kondensationsprodukt hart und fest. Der Schmelzpunkt lag oberhalb  $200^\circ$ . Das Produkt war praktisch in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, ebenso in kaltem und heißem Wasser.

#### Ausführungsbeispiel 3

36 g Formaldehyd, 20 g Harnstoff, 5 g KOH, 35 ccm Wasser und 35 ccm Nitroverbindungen der angegebenen Art wurden 48 Stunden bei  $60^\circ$  gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Wasser im Vakuum verdampft. Es hinterblieb eine gelartige Masse, die nach dem Ausgießen in eine große Schale und 12-stündigem Stehenlassen eine gummiartige elastische Struktur aufwies, die sich auch nach wochenlangem Liegenlassen nicht mehr veränderte. Das Produkt war in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform sowie in kaltem und siedendem Wasser unlöslich.

#### Ausführungsbeispiel 4

10 g Paraformaldehyd, 6 g Harnstoff, 2 g KOH, 35 ccm Wasser und 25 g Nitroverbindungen wurden mit 5 g Sulfonaten, die durch Behandlung einer Krackbenzinfraction in der Siedelage von  $230$  bis  $310^\circ$  mit konzentrierter Schwefelsäure bei tiefer Temperatur hergestellt waren, 48 Stunden bei  $40^\circ$  gerührt und anschließend 10 Tage stehen gelassen. Das entstandene Kondensationsprodukt wurde mit Wasser gewaschen. Es wurde bei Temperaturen um  $100^\circ$  weich und elastisch, so daß es sich verhältnismäßig leicht verpressen ließ. Nach dem Erkalten war es fest und spröde. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war es unlöslich.

#### Ausführungsbeispiel 5

12 g Paraformaldehyd, 8 g Harnstoff, 50 ccm Nitroverbindungen, die aus C<sub>7</sub>-Kohlenwasserstoffen in analoger Weise wie oben angegeben erhalten waren, und 15 ccm 25 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden 36 Stunden bei 70° gerührt. Das erhaltene Produkt stellte nach dem Abgießen der wässrigen Phase, mehrmaligem Waschen mit Wasser und anschließendem Trocknen im Gegensatz zu dem in alkalischer Reaktion erhaltenen Produkt keine kompakte, sondern eine poröse, jedoch feste Masse dar.

#### Ausführungsbeispiel 6

18 g Paraformaldehyd, 12 g Harnstoff, 10 g konzentrierte HCl, 20 ccm Wasser und 35 ccm eines durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf C<sub>7</sub>-Kohlenwasserstoffe erhaltenen Produktes wurden 60 Stunden bei 40° gerührt. Danach hatte sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine geleeartige Masse abgesetzt, die von der wässrigen Phase abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Das Produkt war nach dem Trocknen ebenfalls porös, aber sonst sehr fest sowie in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich.

#### Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß Formaldehyd, Harnstoff und die Umsetzungsprodukte von konzentrierter Salpetersäure mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen in flüssiger, vorwiegend wässriger Phase in Gegenwart von Alkalien oder Säuren bei normalen oder erhöhten Temperaturen zusammengebracht werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT