

ART. Z. 2.78 D.L. NO. 107 C

-Einger.

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1392

Krefeld-Uerdingen, den 6.9.1944

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten

Es wurde gefunden, dass man wertvolle Kondensationsprodukte erhält, wenn man hochmolekulare Verbindungen, die die Reste von β -Ketosäuren enthalten, mit Aldehyden zur Umsetzung bringt.

Unter den als Ausgangsstoff für das Vierfachen dieser Erfindung geeigneten Ketosäurederivaten seien namentlich die Acetessigsäureester von Celluloseäthern, wie z.B. methyl-, Äthyl-, Benzylcellulose, Celluloseestern, wie z.B. Nitro- und Acetylcellulose, Celluloseacetopropionat, Cellulosetripropionat, Celluloseestern der Isobutyrylcarbonäure, von hydroxylgruppenhaltigen Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylalkohol, teilweise verseiftem Polyvinylacetat oder verseiften Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Vinylacetat, ferner die Acetessigsäureester von Kondensationsprodukten vom Typ der Alkydhärze oder von Umsetzungsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen oder Harnstoffen bzw. Melamin genannt.

Anstelle der vorerwähnten Acetessigsäurederivate können z.B. auch die entsprechenden Derivate der Propionyl-, Butyryl- und Benzoyl-essigsäure Verwendung finden.

Als Aldehyde kommen namentlich Formaldehyd oder formaldehydbspaltende Stoffe, ferner Acetaldehyd, Crotonaldehyd oder Furanol in Frage.

Die Kondensation erfolgt zweckmäßig bei erhöhter Temperatur und in Anwesenheit von basischen oder sauren Kondensationsmitteln, wie Natriumhydroxyd, Natriumphosphat, Ammoniak, Toluolsulfinsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Kaliumbisulfat.

Die nach dieser Erfindung erhältlichen Kondensationsprodukte zeichnen sich durch hohe Beständigkeit gegen Wasser und organische Lösungsmittel aus und können deshalb z.B. als Ausgangsprodukte für Kunststoffen mannigfaltige Verwendung finden.

Beispiel 1. 50 Gewichtsteile benzylacetoxycetylcellulose, genannte nach Patent ... (Patentanmeldung 1. 77 469 IVc/12 c) werden in 600 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird mit 30

Gewichtsteilen einer Lösung von 50 Gewichtsteilen Paraformaldehyd in 400 Gewichtsteilen Alkohol und 0,1 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd versetzt. Nach 10 Minuten tritt Gelbildung ein. Zur Beendigung der Umsetzung wird 1 Stunde auf 40-50° erhitzt. Das erhaltene Kondensationsprodukt, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, ist ein bräunliches hartes Harz.

Beispiel 2. 20 Gewichtsteile Acetylacetatoacetylcellulose, hergestellt nach Patent (Patentanmeldung I. 77 459 IVc/12 c) werden in 600 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran gelöst und mit 10 Gewichtsteilen der in Beispiel 1 benutzten Lösung versetzt. Nach 30 Minuten tritt Gelbildung ein. Das erhaltene Kondensationsprodukt zeigt ähnliche Eigenschaften wie in Beispiel 1 beschriebene.

Beispiel 3. 200 Gewichtsteile eines in bekannter Weise hergestellten Kondensationsproduktes aus 1,8 mol Trimethyloläthan und 1 Mol Adipinsäure werden mit 100 Gewichtsteilen Diketen bei 110° zur Umsetzung gebracht.

100 Gewichtsteile des so erhaltenen Kondensationsproduktes werden in 30 Gewichtsteilen Aceton gelöst und mit 30 Gewichtsteilen einer Lösung von 12 Gewichtsteilen Paraformaldehyd, 0,1 Gewichtteil 40%iger Natronlauge in 40 Gewichtsteilen Alkohol versetzt. Nach 2-3 Stunden tritt Gelbildung ein. Zur Beendigung der Umsetzung wird 1 Stunde auf 40-50° erhitzt. Das erhaltene Kondensationsprodukt ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und besitzt eine bemerkenswerte Festigkeit und Elastizität.

Beispiel 4. 10 Gewichtsteile des nach Beispiel 1 des Patentes erhaltenen Kondensationsproduktes von Diketen mit einem teilweise vorseiften mischpolymerisat von Vinylchlorid und Vinylacetat werden in einer Mischung aus 50 Gewichtsteilen Chlorbenzol und 30 Gewichtsteilen Butylacetat gelöst und mit 5 Gewichtsteilen einer Lösung von 12 Gewichtsteilen Paraformaldehyd, 0,1 Gewichtteil 40%iger Natronlauge in 40 Gewichtsteilen Alkohol bei 50° unter Röhren versetzt. Nach 2 Stunden tritt Gelatinierung ein. Das zähe, hornartige Kondensationsprodukt ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass hochmolekulare Verbindungen, die die Reste von β -Ketosäuren enthalten, mit Aldehyden umgesetzt werden.