

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

0.72 534 IV c / 39c

Dr. W./F. 1304

Krefeld-Uerdingen, den 15.6.1942

BAG Target

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von linearen Polykondensationsprodukten.

Es wurde gefunden, dass man lineare Polykondensationsprodukte von technisch sehr wertvollen Eigenschaften erhält, wenn man Ester oder Amide der Allophansäure bzw. deren Substitutionsprodukte mit solchen primären oder sekundären Polyaminen und/oder Aminoalkoholen, in denen die funktionellen Gruppen durch eine, gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochene Kette von mindestens 3 Kohlenstoffatomen voneinander getrennt sind, gegebenenfalls unter Zusatz von Diolen, kondensiert.

Unter den als Ausgangsstoffe für das vorliegende Kondensationsverfahren geeigneten Estern oder Amidn der Allophansäure bzw. deren Substitutionsprodukten seien z.B. genannt: der methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Phenylester der Allophansäure, ω -Methyl- und ω -Dimethylallophansäuremethylester, Biuret, ω, ω -Dimethyl-, ω, ω -Diäthyl- und ω, ω -Diphenylbiuret.

Als Diamine der vorerwähnten/kommen z.B. in Frage: diprimäre Diamine, wie 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Pentamethylendiamin, Dekamethylendiamin, 1,4-Butandiol- ω, ω -diaminodipropyläther und Xylylendiamin, Amine mit sekundärem Stickstoffatom, wie Monobutylhexamethyldiamin, N-Monobenzylhexamethylendiamin (hergestellt durch Hydrierung des Reaktionsgemisches aus Butylaldehyd oder Benzaldehyd und überschüssigem Diamin) und Piperazin. Als Aminoalkohole können z.B. Verwendung finden: 3-Aminopropanol-(1) und seine höheren Homologen, wie 4-Aminobutanol-(1), 5-Aminopentanol-(1), ferner die Reduktionsprodukte der durch Kondensation molarer Mengen Acrylnitril mit Diolen erhältlichen Verbindungen, wie Monoaminopropylbutandioläther.

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

Die Kondensation erfolgt durch Erhitzen der Komponenten auf Temperaturen oberhalb 100° , wobei je nach Art des angewandten Allophanäure-

derivates Ammoniak, ein Amin oder ein Gemisch dieser Verbindungen mit Alkoholen oder Phenolen aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Es empfiehlt sich, die Temperatur mit fortschreitender Umsetzung langsam zu steigern und das Entweichen der leicht flüchtigen Reaktionsprodukte durch Über- oder Durchleiten eines inerten Gases, wie z.B. Stickstoff, sowie durch Anwendung von vermindertem Druck, zu fördern.

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

Die Eigenschaften der Endprodukte hängen sowohl von der Art der Ausgangsstoffe als namentlich auch von der Höhe, der Geschwindigkeit und der Dauer des Erhitzens ab. Man erhält z.B. bis hornartige Massen, die zum Teil fadenziehende Schmelzen liefern und in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Aus den Kondensationsprodukten können Kunststoffe, Pressmassen oder Kunstfasern hergestellt werden.

Beispiel 1.

116 Gewichtsteile Hexamethyldiamin werden zusammen mit 103 Gewichtsteilen Biuret auf 150° erhitzt. Bei etwa 130° beginnt das Reaktionsgemisch lebhaft Ammoniak zu entwickeln. Bei 160° erhält man eine klare Schmelze, die mit steigender Temperatur und zunehmender Ammoniakentwicklung höher viskos wird. Man erhitzt die Masse noch etwa 1 Stunde auf 250° und erhält dabei eine hochviskose Schmelze, aus der man lange Fäden abziehen kann. Nach dem Erkalten ist das Reaktionsprodukt eine feste hornartige Masse, die beim Erwärmen eine hochviskose fadenziehende Schmelze liefert.

Beispiel 2.

204 Gewichtsteile 1,4-Butandiol-*w,w*-diaminopropyläther werden mit 118 Gewichtsteilen Allophansäuremethylester im Verlaufe einer halben Stunde langsam auf 200° erhitzt. Bei $140-150^{\circ}$ beginnt lebhaftes Ammoniakentwicklung, wobei gleichzeitig Methylalkohol abdestilliert. Anschliessend steigert man die Temperatur allmählich auf 250° unter Durchleiten von Stickstoff und Verminderung des Druckes im Reaktionsgefäss auf etwa 100 mm Hg. Man unterbricht das Erhitzen, wenn man aus einer Probe der Schmelze elastische gut dehbare Fäden abziehen kann. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer glasigen Masse, die beim Erwärmen fadenziehend wird.

Beispiel 3.

Eine Mischung von 58 Gewichtsteilen Hexamethylendiamin, 45 Gewichtsteilen 1,4-Butandiol und 130 Gewichtsteilen Allophansäureester wird schnell auf 200° erhitzt und etwa 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Aus dem Reaktionsgemisch entweichen hierbei grosse Mengen Ammoniak und Äthylalkohol. Die klare Schmelze erhitzt man anschliessend noch weitere 2 Stunden auf etwa 260°. Hierbei wird die Schmelze hochviskos. Beim Erkalten erhält man eine hornartige Masse, die beim Erwärmen eine hochviskose fadenziehende Schmelze liefert.

Beispiel 4.

176 Gewichtsteile N-Methyl-diäthanolamin- β -aminoäthyläther (erhältlich durch Reduktion des Anlagerungsproduktes von Acrylnitril an Diäthanolamin) werden mit 120 Gewichtsteilen Allophansäuremethylester 2 Stunden auf 230-240° erhitzt, wobei durch die Schmelze ein gelinder Stickstoffstrom durchgeleitet wird, um Oxydation zu vermeiden und Ammoniak und Methylalkohol, die als molekulare Reaktionsprodukte gebildet werden, zu entfernen. Nach dem Erkalten erhält man eine glasige, zähe Masse, die beim Erwärmen eine stark fadenziehende Schmelze liefert.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von linearen Polykondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Ester oder Amide der Allophansäure bzw. deren Substitutionsprodukte mit solchen primären oder sekundären Polyaminen und/oder Aminoalkoholen, in denen die funktionellen Gruppen durch eine, gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochene Kette von mindestens 3 Kohlenstoffatomen voneinander getrennt sind, gegebenenfalls unter Zusatz von Diolen, kondensiert.