

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 222 012 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 C 127/15

C 08 G 12/32

C 07 C 41/09

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 253 834 7

(22) 10.08.83

(44) 08.05.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Meißler, Alexander, Dipl.-Chem.; Winter, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Neumann, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Fedtke, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur selektiven Herstellung von veretherten Aminoharzprodukten

(57) Ziel der Erfindung ist es, die Ausbeute und Reinheit der durch Veretherung von methylolierten Aminoverbindungen hergestellten Produkte zu verbessern. Veretherte Aminoharzprodukte mit hoher Reinheit und Ausbeute werden erhalten, indem mono- oder polymethylierte Aminoverbindungen mit ein- oder mehrwertigen cyclischen oder niederen aliphatischen Alkoholen der C₁- bis C₆-Reihe oder mit Phenolen unter Anwesenheit eines Ionenaustauscherharzes vererhert werden. Die so hergestellten Produkte finden insbesondere in der Lackindustrie, in der Kosmetik, Holzverarbeitung und Textilveredlung Anwendung.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 2.8.1983

LP 8326

Titel der Erfindung

Verfahren zur selektiven Herstellung von veretherten Aminoharzprodukten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von veretherten Aminoharzprodukten, die insbesondere in der Lackindustrie, in der Kosmetik und Holzverarbeitung und in der Textilveredlung Anwendung finden.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Aminoharzprodukte zur Erzielung neuer Eigenschaften mit Alkoholen modifiziert werden können. Wird bei dieser Modifizierung durch Veretherung im basischen Bereich gearbeitet, so gelangen feste Hydroxide oder Laugen als Katalysator zum Einsatz (US-PS 2 315 745, DE-OS 2 133 820).

Bei der sauren Veretherung benutzt man Mineralsäuren (Kadowaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 11, 248-261, US-PS 3 957 731) oder organische Säuren beziehungsweise deren Anhydride (DE-AS 1 595 224, GB-PS 558 683) als Katalysator.

Nachteilig ist, daß bei den genannten Katalysatoren die Veretherung der Aminoharzprodukte unvollständig und/oder unter Bildung höher kondensierter Verbindungen abläuft. Zum Beispiel bilden sich Methylen- und/oder Dimethylen- und/oder Etherbrücken zwischen den linearen bzw. cyklischen Aminoverbindungen aus. Ebenfalls tragen Demethylierungsreaktionen an den Aminoharzverbindungen zur Bildung von Nebenprodukten bei.

Es wirkt weiterhin nachteilig, daß die beschriebenen Veretherungsmethoden eine pH-Wertsteuerung verlangen und die Reaktion durch Neutralisation und anschließender Entfernung der dabei gebildeten Salze beendet werden muß.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein einfaches Herstellungsverfahren für veretherte Aminoharzprodukte zu entwickeln, daß diese Produkte selektiv in hoher Reinheit und großer Ausbeute liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Aminoharzprodukte selektiv so zu verethern, daß in einfacher Herstellungsweise reinere Endprodukte in höherer Ausbeute entstehen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur selektiven Herstellung von veretherten Aminoharzprodukten, wobei erfindungsgemäß mono- oder polymethylolierte Aminoverbindungen mit ein- oder mehrwertigen cyklischen oder niederen aliphatischen Alkoholen der C₁ bis C₆-Reihe oder mit Phenolen unter Anwesenheit eines Ionenaustauscherharzes verethert

werden. Dabei wird als Ionenaustauscher ein saures oder basisches Ionenaustauscherharz auf vorzugsweise vernetzter Polystyrolbasis mit vorzugsweiser Kanalstruktur verwendet, das nach der Beladung mit Wasserstoffionen ganz oder teilweise entwässert wird. Eine Quellung des Ionenaustauschers im vorgelegten Alkohol verringert die Reaktionszeit.

Als zu verethernde Stoffe werden ein- oder mehrfach methylierte Harnstoffe, die entsprechenden Methylenharnstoffe oder Melamine verwendet.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich bei Temperaturen zwischen 250 K und 400 K, vorzugsweise 300 bis 350 K, betrieben werden. Die Veretherungsreaktion wird gestartet durch Zugabe des Ionenaustauschers zu den gelösten oder dispergierten Ausgangsprodukten oder durch Zugabe des Aminoharzproduktes zu dem vorgelegten Ionenaustauscher-Alkohol-Gemisch. Beendet wird die Reaktion durch mechanische Trennung des Ionenaustauschers vom Reaktionsgemisch.

Eine Neutralisation ist nicht erforderlich, der Ionenaustauscher steht nach erfolgter Regeneration erneut zur Verfügung. Das veretherte Endprodukt kann in bekannter Weise durch Kristallisation oder Einengen gewonnen werden. Es besitzt durch die spezifische Art der Katalyse am Ionenaustauscher eine hohe Reinheit.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 0,5 l-Dreihalskolben, versehen mit Heizung, Rührer und Rückflußkühler, werden 150 ml Methanol und 31 g Hexamethylolmelamin unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Nach 5 Minuten werden 10 ml Kationenaustauscher (FK 110-Wofatit) zugegeben. Die Reaktion wird 10 Minuten nach dem vollständigen Aufklaren der Lösung durch Abfiltrieren des Ionenaustauschers abgebrochen. Ein Teil des Methanols wird abge-

dampft. Das auskristallisierte Produkt hat einen Schmelzpunkt von 53 °C.

Beispiel 2

In obiger Apparatur werden zu 250 ml Butandiol -(1,4) 30 g Dimethylolharnstoff gegeben und unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Es werden 15 ml getrockneter und Butandiol -vorgequollener saurer Ionenaustauscher (KPS 200-Wofatit) zugegeben. Die Reaktion wird nach 15 Minuten beendet und das Produkt wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ bestätigen die Struktur. Die Ausbeute liegt bei beiden Beispielen oberhalb 95 %.

Erfindungsanspruch

1.

Verfahren zur selektiven Herstellung von veretherten Aminoharzprodukten, gekennzeichnet dadurch, daß mono- oder polymethylolierte Aminoverbindungen mit ein- oder mehrwertigen cyklischen oder niederen aliphatischen Alkoholen der C₁ bis C₆-Reihe oder mit Phenolen unter Anwesenheit eines Ionenaustauscherharzes vererhtert werden.

2.

Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Ionenaustauscher ein Kationen- oder Anionenaustauscherharz auf vorzugsweise vernetzter Polystyrolbasis verwendet wird, der nach Beladung gegebenenfalls in dem verwendeten Alkohol vorgequollen wird.

3.

Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als mono- oder polymethylolierte Aminoverbindungen Monomethylolharnstoff, Dimethylolharnstoff, die Methylole der Methylenharnstoffe oder des Melamins Verwendung finden.