



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roesler, residente en Frankfurt a. Main (Alemania), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN DEL FORMALDEHIDO", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a la obtención de productos de condensación, con objeto especialmente de obtener combinaciones que en la molécula poseen tres átomos de carbono, como el metilolacetaldehido esto es, el hidracrilaldehido, y, además, acroleína, ácido
5 acrílico, glicerina, alcohol alílico, aldehido propiónico, glicol propilénico, propanol y otros similares.

La esencia del invento consiste en que se condensa el formaldehido junto con aldehidos alifáticos, alcoholes o sus ésteres, por medio de sustancias de reacción alcalina, adoptando la medida de
10 que se agreguen las cantidades más pequeñas posibles o sólo pequeñas cantidades de agua. Como componente de la reacción, en el sentido del presente invento, además del formaldehido se utilizan: por un lado el acetaldehido (paraaldehido y similares), el alcohol etílico, el alcohol metílico o mezclas de los mismos, y, además, éteres, por
15 ejemplo el dimetílico o dietílico y también acetales, como el dimetilformal, dietilformal, dimetilacetal y similares. También permiten emplearse ésteres orgánicos o inorgánicos, alcoholes alifáticos, por ejemplo formiato de metilo o formiato de acetatetilo, y, además, combinaciones halogenadas, como el cloruro de etilo, bromuro de etilo, el
20 alcohol β -cloretílico. En lugar de los componentes de condensación, aquí indicados, pueden también emplearse sus mezclas.



El nuevo procedimiento se lleva a la práctica haciendo reaccionar los componentes arriba indicados en presencia de sustancias de acción alcalina, por ejemplo el hidróxido potásico, cal viva, 25 bórax, sodiocamina, fosfato de sodio, acetato de sodio, etilato de sodio, sodio metálico (en presencia de alcoholes) óxido de magnesio, óxido de calcio y similares. En general, conviene escoger de tal manera la cantidad y la alcalinidad del medio condensador que se originen en el menor número posible productos secundarios inconvenientes, por ejemplo resinas. Así, por ejemplo, el fosfato trisódico se presta para la condensación del formaldehído con acetaldehído. Si, por el contrario, se emplean como mezclas reaccionantes las que en lugar de acetaldehído contienen sus acetales, es conveniente utilizar sustancias de acción más alcalina, por ejemplo hidróxido potásico. En tales casos, podrá ser conveniente emplear, en lugar de medios, alcalinos de condensación, medios de acción ácida, por ejemplo 35 cloruro de aluminio, ácido fosfórico, H_2SO_4 , o sus anhídridos y similares $BeCl_2$.

Al llevar a la práctica el nuevo procedimiento, es esencial el que, en la mezcla de reacción, se introduzcan pequeñas cantidades de 40 agua. Por este motivo debe cuidarse de modo especial de que el formaldehído que se ha de trabajar se utilice lo más anhidro posible. Preferentemente, se procede de manera que el paraformaldehído usual se digiera con alcohol metílico o etílico, se separe, por filtración, 45 de la porción eventualmente no disuelta, y, luego, se reuna con los otros componentes de la condensación. En lugar de alcohol metílico o etílico, pueden, también, emplearse otros alcoholes de más alto punto de ebullición, ésteres, cetonas, éteres fenólicos u otros disolventes o diluyentes. En muchos casos es, en general, conveniente realizar 50 toda la reacción de condensación en presencia de los indicados disolventes o diluyentes de más alto punto de ebullición, pues, así, se reducen eficazmente las polimerizaciones, aquí especialmente inconvenientes, de la acroleína formada. Son ejemplos de los disolventes arriba indicados el butanol, la glicerina, el acetato de butilo, el



55 triacetato de glicerina, el diacetato de glicol y similares.

En lugar del paraformaldehído indicado, pueden, también, emplearse con ventaja clases especiales de paraformaldehído soluble fácilmente, como se las conoce frecuentemente. Las disoluciones obtenidas de paraformaldehído, en alcoholes o similares, contienen a veces
60 sólo ciertas cantidades de agua procedentes del paraformaldehído. Para secar más estas disoluciones, se pueden mezclar, del modo conocido, con ésteres o hidrocarburos las disoluciones que se han de trabajar, y, luego, destilarlas aceotrópicamente. Por otro lado, puede hacerse inofensiva el agua también por medios químicos, por ejemplo
65 por sodio metálico.

Pueden también obtenerse disoluciones de formaldehídos prácticamente anhidras, introduciendo formaldehído gasiforme, como se lo obtiene, por ejemplo, al destilar paraformaldehído en uno de los dilu-
70 dos. jentes o disolventes o componentes de la condensación, arriba citados.

Cuando, según el invento, una mezcla por ejemplo aproximadamente equimolecular y conteniendo pequeñas cantidades de agua se trata agitando bien con algunos tantos por ciento de sulfato trisódico, entonces la temperatura de la misma sube espontáneamente a unos 50-
75 60°. Con objeto de regular mejor la reacción, es conveniente incorporar por porciones el acetaldehído necesario y, dado el caso, también el catalizador. La mezcla de reacción se agita bien durante algunas horas, dado el caso calentando, de vez en cuando, y, luego, se somete a una destilación fraccionada, para prepararla. Así se obtiene un
80 buen rendimiento de acroleína junto con materiales de partida inalterados, formándose, en pequeño grado, productos secundarios, por ejemplo aldehído crotónico. Las cantidades de los componentes de reacción, esto es, por ejemplo, la relación del formaldehído y del acetaldehído, pueden variar dentro de amplios límites, aunque se aconseja
85 ja no escoger el exceso de formaldehído tan grande que se formen principalmente productos de elevado peso molecular, por ejemplo pentaeritrita.



siempre que se trate de seguir elaborando los productos de re-
acción obtenidos, por ejemplo la acroleína, bastará, muchas veces,
90 efectuar la separación especial de este producto parcialmente o nada
en absoluto. Por consiguiente, el producto de reacción obtenido o
parcialmente purificado puede convertirse directamente en ácido
acrílico (por oxidación), o, también, en glicerina, y esto por adi-
ción directa de agua o adición de halógeno, saponificación y final-
95 mente reducción del aldehído glicérico últimamente obtenido.

Como se ha dicho, en general basta sólo calentar poco, siempre
que las temperaturas necesarias de reacción puedan en muchos casos
mantenerse bajas, esto es, siempre por bajo del punto de ebullición
de la mezcla líquida de reacción.

100 Pero, a veces, se requiere subir las temperaturas de reacción
considerablemente, en especial cuando los componentes de la conden-
sación sólo poseen un pequeño poder de reacción. Para efectuar esto,
puede realizarse la reacción en presencia de uno de los disolventes
de alto punto de ebullición arriba mencionados, por ejemplo de éter
105 fenólico o similar. En lugar o junto con esta medida, se puede, tam-
bién, calentar la mezcla de reacción a presión más alta, con preferen-
cia considerablemente más alta, que la atmosférica.

Esto ocurre especialmente cuando, en lugar de los aldehídos
libres, se emplean sus acetales. También es ventajoso trabajar a
110 temperaturas más elevadas, esto es, ventajosamente a presión más e-
levada, cuando se hace reaccionar el formaldehído o sus acetales con
alcohol metílico o etílico o sus ésteres, en medio líquido. Esta re-
acción puede efectuarse de modo que, prácticamente, se caliente, bajo
una sobrepresión de varias atmósferas, una disolución, sobre en agua
115 o amiltra, de formaldehído o paraformaldehído o sus acetales, en al-
cohol metílico o etílico, dado el caso en presencia de disolventes
o diluyentes de elevado punto de ebullición, con sustancias de ac-
ción condensadora, por ejemplo cal viva, barita o metilato de sodio.
En este caso, conviene, a veces, además de los catalizadores alcali-
120 nos o hidrófugos indicados, agregar, también, catalizadores deshidro-



DE PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN DEL FORMALDEHÍDO", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Hoja.

Madrid, 30 de Marzo de 1938.

Sancho