

20 9870 19 JUL



20 9870

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRIMETILOLPROPANO", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE ALBERT, domiciliada en Wiesbaden-Biebrich (Alemania).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de trimetilolpropano.

Es sabido que un mol de butiraldehído reacciona con tres moles de formaldehído de manera que dos moléculas de aldehído son acumuladas en posición alfa con respecto al grupo carbonilo, mientras  
5 que la tercera reduce el grupo aldehído en grupo metilol, convirtiéndose por ello en ácido fórmico. Puesto que la reacción tiene que tener lugar en medio alcalino, hacen falta para neutralizar el ácido fórmico que se vá formando, cantidades equimoleculares de álca-  
10 lis, de modo que se forman grandes cantidades de formiatos. Estos deben ser separados antes de la purificación, que se efectúa por destilación, del trimetilolpropano formado, porque conducirían, con la alta temperatura de destilación necesaria, a una destrucción casi  
15 completa del trimetilolpropano. La separación usualmente tiene lugar de modo que se transponen las sales alcalinotérreas o alcalinas me-

209870

19 Ju



diante ácido sulfúrico en los sulfatos. No obstante, se origina en esta operación ácido fórmico libre que conduce a la formación de ésteres y, surtiendo efecto catalítico, de acetales, que luego son separados, según procedimientos conocidos, mediante alcohol o vapor de agua. En la preparación de pentaeritrita ha sido propuesto, asimismo, precipitar las sales de cal que se originan mediante carbonato amónico y eliminar del filtrato el ácido fórmico por oxidación mediante peróxido de hidrógeno. Ambos procedimientos adolecen de notables desventajas. O hacen falta equipos de aparatos relativamente complicados, o el ácido fórmico que se va presentando lo hace en forma de una solución acuosa de difícil elaboración ulterior.

Ahora bien, se ha encontrado que se obtiene trimetilolpropano bien destilable y purísimo como producto final, si se recogen los condensados brutos, formados a base de butiraldehído y formaldehído, aun conteniendo los formiatos, con un disolvente para trimetilolpropano que no disuelve, o solo disuelve poco, los formiatos, deshidratando seguidamente en el vacío la mezcla conteniendo disolvente, y separando luego por centrifugado o filtración la parte preponderante de las sales. Los componentes en formiatos aun existentes en la solución de trimetilolpropano, obtenida en esta operación, son entonces transformados por adición de reducidas cantidades de materias inorgánicas de reacción ácida, en sales inorgánicas, después de lo cual se destila el producto en el vacío. En la destilación se obtiene el trimetilolpropano en buen rendimiento, ya que las diminutas cantidades de ácido fórmico que son liberadas por la adición de los compuestos inorgánicos, producen solamente una esterificación del todo insignificante del trimetilolpropano durante la destilación.

Como disolventes que son adicionados a los condensados brutos antes de su deshidratación, conviene utilizar alcoholes. Como particularmente apropiados se han mostrado, butanol, o alcoholes superiores,



20 9870

que permiten una separación del agua mediante destilación azeotrópica. Para evitar reacciones secundarias se efectúa la deshidratación, ventajosamente, bajo presión disminuida, para garantizar un tratamiento lo más cuidadoso posible. Después de la separación total del agua, puede separarse igualmente, en el vacío, o bien con presión normal, el disolvente. Los formiatos alcalinotérreos o alcalinos, anteriormente segregados, son prácticamente puros.

La adición de materias inorgánicas, de reacción ácida, después de la separación de los formiatos, es indispensable para el logro de buenos rendimientos. Para esta fase de trabajo se pueden utilizar ácidos minerales, sales ácidas, fluoruro de boro y sus derivados, o sales fácilmente escindibles por hidrólisis, como sulfato de aluminio, o similares. Su cantidad depende del contenido del material de destilación en formiato alcalino o alcalinotérreo y es dosificada, convenientemente, de modo que después de la destilación quede remanente un residuo de destilación de reacción ácida. El efecto de estas materias resulta del hecho de que los rendimientos en trimetilolpropano destilado están situados en un 10- 20% más altos y de la circunstancia de que el residuo de destilación en la caldera presenta fenómenos de resinificación y de descomposición, esencialmente más reducidos.

En la mayoría de los casos es suficiente adicionar las sustancias ácidas al trimetilolpropano bruto, liberado del disolvente, y destilar la mezola en el vacío. Pero se puede introducir, asimismo, juntamente con las sustancias ácidas, cantidades más o menos grandes de agua y calentar el material antes de la destilación, brevemente, a temperatura más alta, oportunamente a 90-100°C., para fomentar la transposición de los formiatos con los compuestos ácidos adicionales.

EJEMPLO 1º.- 72 partes en peso de butiraldehído, 300 partes en

209870

19 J



peso de formaldehído al 30% y 40 partes en peso de hidróxido sódico en forma de lejía al 30%, son llevadas a reacción dentro de 3 horas a 40-50°C. La solución, prácticamente neutra, es mezclada, una vez graduada a un valor pH de 7, con 140 partes en peso de butanol y destilada, en circulación, a presiones de 30-60 mm. en números redondos, hasta la completa separación del agua. Después del enfriamiento se separa por centrifugado el formiato sódico que se ha segregado y se lava posteriormente con poco butanol, después de lo cual la solución clara es liberada del butanol en el vacío. Después de la adición de 4 partes en peso de ácido fosfórico al 85%, es destilado con el máximo vacío posible. Además de una cierta cantidad de primera fracción, son obtenidas 106 partes en peso de trimetilolpropano. Si se lleva a cabo la destilación sin ácido fosfórico, entonces se descompone el contenido del matraz después de la separación por destilación de 70-75 partes en peso de trimetilolpropano, rebesando bajo intensa formación de espuma.

EJEMPLO 2º.- En la elaboración ulterior de la composición inicial descrita en el Ejemplo 1º, se introducen, juntamente con el ácido fosfórico, aun 10 cm<sup>3</sup> de agua, después de lo cual se calienta durante 1 hora a 95°C. Se obtienen 108 partes en peso de trimetilolpropano por subsiguiente destilación al vacío.

EJEMPLO 3º.- La composición inicial, indicada en el Ejemplo 1º, es mezclada después de separación del butanol, con 4 partes en peso de NaHSO<sub>4</sub> y 10 cm<sup>3</sup> de agua, después de lo cual la mezcla es calentada durante una hora a 90°C. y, seguidamente, destilada en el vacío. Se presentan 106 partes en peso de trimetilolpropano.

EJEMPLO 4º.- En el ensayo descrito en el Ejemplo 3º se utiliza, en vez de bisulfato sódico, 1,8 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado. Se obtienen 104 partes en peso de trimetilolpropano.

EJEMPLO 5º.- La composición inicial descrita en el Ejemplo 1º,

209870

19



en la cual no obstante se había utilizado en lugar de hidróxido sódico la cantidad equimolecular de hidróxido cálcico recién precipitado, es calentada, después de la separación del butanol, con 4 partes en peso de ácido fosfórico al 85% y 10 cm<sup>3</sup> de agua, durante 1 hora, a 90°C y, seguidamente, destilada en el vacío. Se obtienen 106 partes en peso de trimetilolpropano.

EJEMPLO 6º.- El Ejemplo 5º es modificado en el sentido de que se emplea, en lugar del ácido fosfórico, 1,8 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado. El rendimiento en trimetilolpropano puro importa 104 partes en peso. Si se lleva a cabo la destilación sin tratamiento posterior ácido del material de destilación, se obtienen solamente 85,6 partes en peso de trimetilolpropano.

#### N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la patente alemana nº G 6680 IVd/12 e, depositada en 18 de Noviembre de 1952, y que se declaren como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1º.- Procedimiento para la preparación de trimetilolpropano, caracterizado porque, se recoge el material reaccional, obtenido después de la condensación usual de butiraldehído y formaldehído en presencia de los usuales medios de condensación alcalinos, con un disolvente para trimetilolpropano, que no disuelve, o disuelve poco, las sales a preparar, que se deshidrata la mezcla y que se separa por centrifugado o filtración los formiatos segregados, después de lo cual el filtrado es mezclado con reducidas cantidades de sustancias inorgánicas de reacción ácida, y es destilado a continuación.

209870 14



5 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, el filtrado obtenido después de la separación de la cantidad principal de los formatos, después de la adición de las materias de reacción ácida, es calentado con reducidas cantidades de agua y, segun-  
damente, destilado.

3ª.- Procedimiento para la preparación de trimetilolpropano. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de seis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 19 de Junio de 1953.

CHEMISCHE WERKE ALBERT.

P. a.

JUAN IGNACIO MINALLES  
P. P.