

15 MAR. 1963

P.- 23.893.



e.- P129/13

284113

MEMORIA DESCRIPTIVA

284113

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 12 de Enero de 1963, con el nº 284.113

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de JOSEF MEISSNER, entidad alemana, establecida en Bayenthalgurtel 16-20, Koln-Bayenthal, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PENTAERITRITA Y DIPENTAERITRITA"

En la preparación de pentaeritrita y dipentaeritrita mediante condensación de formaldehído y acetaldehído se ha visto que mediante la utilización de una proporción molar más elevada entre formaldehído y acetaldehído se alcanza efectivamente un rendimiento teórico muy bueno, pero en la práctica no se obtiene de ningún modo un alto rendimiento en pentaeritrita pura correspondiente al teórico.

Además, en la preparación de pentaeritrita por condensación de formaldehído y acetaldehído, sería interesante y deseable por diversas razones poder obtener el producto

284113

15 M



deseado en una forma lo más concentrada posible; esto es en sí prohibitivo en la práctica según los conocimientos actuales, ya que aunque el rendimiento teórico puede ser bueno, el intento de aislar la pentaeritrita de la solución conduce por regla general a malos resultados.

5 Resulta también por regla general en producto de menor calidad y de punto de fusión más bajo al trabajar tanto con concentraciones más altas como también con gran exceso de formaldehído, de tal manera que no tuvieron
10 éxito los experimentos en este sentido, a saber obtener una solución de pentaeritrita lo más concentrada posible, aunque las ventajas de un procedimiento como éste sean seductoras: ya que un aparato esencialmente pequeño, tanto para la condensación como para la separación de formalde-
15 hído, y un ahorro de vapor de gran importancia, son ventajas que sería deseable aprovechar por consideraciones económicas.

Hemos aprovechado este problema para investigar si existe un puente entre estas desventajas, que pudiera ser
20 motivo para su solución.

Con tal ocasión se obtuvo el conocimiento decisivo de que, por una parte, la disminución del rendimiento en producto aislado puro y, por otra parte, el empeoramiento del producto al trabajar con soluciones más concentradas
25 o con proporciones molares más altas, muestran una dependencia determinada entre sí, además, la investigación de la causa que conduce a la discrepancia entre el rendimiento teórico y el real, dió como resultado que en este procedimiento resulta una proporción especialmente elevada de productos secundarios, constituidos casi exclusivamente por
30

284113



acetales de formaldehído con pentaeritrita y dipentaeritrita, los cuales como se sabe pueden ser desdoblados en pentaeritrita o dipentaeritrita y formaldehído.

De aquí se obtuvo el conocimiento inventivo de que el aspecto evidente de que debía evitarse lo más posible la formación de estos acetales de formaldehído y pentaeritrita, podría ser transformado en lo contrario si en la preparación de pentaeritrita se utilizan aquellos procedimientos conocidos en los que se forman muchos acetales de formaldehído y pentaeritrita y después se transforman éstos en pentaeritrita. Es decir, que se ha comprobado que cuando el rendimiento total de pentaeritrita y acetales de formaldehído y pentaeritrita es alto, hay siempre presente un alto contenido en acetales de formaldehído y pentaeritrita.

Esto dió ocasión a transformar en ventajas las consecuencias, hasta ahora consideradas como desventajas, de las medidas descritas al principio, es decir un rendimiento total de pentaeritrita más alto y conservar éste prácticamente exento de productos secundarios del tipo de los acetales de formaldehído y pentaeritrita, además, poder trabajar con aparatos más pequeños y conseguir un ahorro de energía muy importante.

La presente invención consiste por lo tanto en obtener pentaeritrita de diversas maneras en el curso del proceso y precisamente de una manera conocida, primero directamente como producto de condensación junto con acetales de formaldehído y pentaeritrita y, adicionalmente, como producto de desdoblamiento de los acetales de formaldehído y pentaeritrita, para lo cual se emplean tales condiciones

284113



de condensación que, sin tener en cuenta un rendimiento
directo alto de pentaeritrita y aceptando un rendimiento
directo reducido de pentaeritrita, produzcan una propor-
ción lo más elevada posible de pentaeritrita y acetales
5 de pentaeritrita y formaldehído, de tal manera que el ren-
dimiento total de pentaeritrita pura y, por lo tanto,
exenta de acetal de formaldehído sea sustancialmente
aumentado o ascienda a 90% y más.

Esta manera de proceder es ya económicamente inte-
10 resante para una pentaeritrita con un contenido de 5 moles
por ciento de formaldehído combinado, pero es más intere-
sante para una pentaeritrita con un contenido de 7,5 mo-
les por ciento por lo menos y más de formaldehído combi-
nado. Bajo la denominación de formaldehído combinado ha de
15 entenderse el formaldehído combinado en forma de acetal
con la pentaeritrita y dipentaeritrita, expresado aquí
en tantos por ciento molares por mol de acetaldehído em-
pleado, o formaldehído en tanto por ciento en peso combi-
nado en sustancias sólidas.

20 Con esta manera de proceder se consigue, en primer
lugar, un rendimiento directo más reducido de pentaeri-
trita, pero esta desventaja no solo es compensada de nuevo
por doblamiento dispuesto a continuación del proceso de
preparación de acuerdo con la invención, sino que se consi-
25 gue un rendimiento total más alto de pentaeritrita aisla-
ble del que era posible hasta ahora por el procedimiento
usual, ya que una manera de proceder como ésta proporciona
un rendimiento adicional en pentaeritrita pura.

30 Para alcanzar estas ventajas, se puede trabajar con
una concentración elevada de la mezcla de reacción, por

284113



ejemplo de entre 50 y 80% de agua por mol de acetaldehido y/o una proporción molar más alta entre formaldehido y acetaldehido, de aproximadamente 5 a 8:1 y más, con lo cual tiene lugar forzosamente una disminución del rendimiento directo en pentaeritrita, pero tiene lugar un aumento de la proporción de acetal de formaldehido y pentaeritrita de tal manera que queda compensada con creces la disminución de rendimiento directo de pentaeritrita por la elevación del contenido en acetales de formaldehido y pentaeritrita.

Se acepta que se hicieron ya propuestas para, en la preparación de pentaeritrita o de otros alcoholes más polivalentes, partir de una solución concentrada o elevar la proporción molar de 4:1, aunque estos procedimientos fueron realizados siempre aceptando las desventajas por ellos condicionadas y descritas al principio.

La transformación de los acetales de formaldehido y pentaeritrita en pentaeritrita puede hacerse de manera diferente. En primer lugar, se destila en formaldehido en exceso, se acidifica la solución de formol obtenida y se somete ésta a un proceso de desdoblamiento en el que se descomponen los acetales de formaldehido y pentaeritrita en formaldehido y pentaeritrita.

Pero es también posible expulsar el formaldehido, concentrar la solución prácticamente exenta de aldehido y, seguidamente, desdoblar los acetales de pentaeritrita y formaldehido, además, es posible aislar de la manera corriente la pentaeritrita que contiene acetal de formaldehido mediante cristalización y, seguidamente, someterla al proceso de desdoblamiento, así como desdoblar los acetales



de formaldehido y pentaeritrita y formaldehido y dipentaeritrita en las aguas madres y obtener así rendimientos adicionales de pentaeritrita y dipentaeritrita aislables.

5 Los procedimientos según la invención pueden realizarse tanto de una manera continua como discontinua. No obstante el rendimiento total de los procedimientos continuos es algo más alto que en los discontinuos.

10 El desdoblamiento de los acetales de formaldehido y pentaeritrita es posible en sí de una manera diferente. Para ello los más indicados son el ácido fórmico, pero también los ácidos acético, oxálico o bencenosulfónico, o ácidos con propiedades semejantes a éstos en lo que se refiere al desdoblamiento.

15 Estas y otras características de la invención se desprenden del esquema representado en el dibujo y de los ejemplos que figuran a continuación.

20 Debido a los muchos acetales de formaldehido y pentaeritrita que resultan en la demás condensación de la pentaeritrita debe servir como base de cálculo la determinación teórica del formaldehido combinado.

25 El diagrama mostrado pone de manifiesto la dependencia de la cantidad de acetales de formaldehido y pentaeritrita formada por mol de acetaldehido, respecto de la elevación de la proporción molar de formaldehido, acetaldehido, por una parte, y respecto de la concentración de agua, por otra parte, para ello se han representado en ordenadas el contenido en tanto por ciento de formaldehido combinado por mol de acetaldehido, y en abscisas el volumen molar, es decir el volumen por molécula gramo de ace-

30

284113

15



taldehido.

5 Por este diagrama se sabe que, por una parte, aumenta el contenido de acetales de formaldehido y pentaeritrita al disminuir el contenido de agua o al aumentar la concentración, por ejemplo, para una proporción molar uniforme de 6:1 de formaldehido:acetaldehido.

% molar

10 Para un volumen molar de 1600 = 5,35 de formaldehido combinado

Para un volumen molar de 1300 = 7,15 de formaldehido combinado

Para un volumen molar de 1100 = 8,2 de formaldehido combinado

15 Para un volumen molar de 750 = 12,15 de formaldehido combinado.

20 Por otra parte, es reconocible que para volumen molar constante, aunque con una proporción molar de formaldehido: acetaldehido creciente, el contenido en acetales de formaldehido y pentaeritrita aumenta igualmente, por ejemplo, para volumen molar 1100 cm³:

% molar-

Proporción molar 5:1 = 5,65 de formaldehido combinado

25 Proporción molar 5,5:1 = 6,7 de formaldehido combinado

Proporción molar 6:1 = 8,2 de formaldehido combinado

Proporción molar 8:1 = 12,75 de formaldehido combinado.

30 La enseñanza suministrada por la invención se puede alcanzar por lo tanto mediante aumento de la proporción molar de formaldehido: acetaldehido, o por aumento de la

284113



concentración, pero en una medida especialmente elevada, por combinación de estas dos posibilidades.

Ejemplo 1.

5

En un recipiente de reacción de 1 litro de capacidad que está provisto de medios de agitación y enfriamiento, se introdujeron de una manera continua y en una corriente uniforme durante una hora: 28,6 kilos de formaldehído de 30% en peso, 1,62 kilos de acetaldehído de 10 98% en peso, 3,85 kilos de agua y 7,6 litros de lejía de sosa 5,68 molar (proporción molar 1:8, volumen molar 1100 cm³).

La condensación puede ser realizada en una recipiente, aunque también en varios recipientes, en el ejemplo 15 presente se utilizaron dos recipientes del mismo tipo conectados uno tras otro.

La temperatura se mantuvo en ambos recipientes de reacción a 42°C.

20 El tiempo de permanencia en cada reactor ascendió para la dosificación arriba indicada de 40 litros por hora, a 1,5 minutos en cada uno.

Después del segundo recipiente de reacción la solución recorrió un serpentín tubular de polietileno de 70 25 m. de longitud y 15 mm. de diámetro interior. La temperatura se mantuvo a 45°C. El tiempo de permanencia en el serpentín ascendió a 18,5 minutos.

Después de abandonar el serpentín, la solución pasó a un recipiente de mezcla en el que fué neutralizada o débilmente acidificada (pH 5 - 6,5) mediante la adición de 30

2841 1315



ácidos (ácido fórmico).

Esta solución contenía 4,55 kg por hora de una mezcla de pentaeritrita, acetales de formaldehído y pentaeritrita y dipentaeritrita, correspondiente a un rendimiento total de 93% con relación al acetaldehído empleado en ella estaban contenidos 14 moles % de formaldehído combinado.

Seguidamente, fué liberada de formaldehído en exceso, mediante destilación con vapor de agua a presión.

La solución de condensación de pentaeritrita exenta de formaldehído se llevó ahora a un pH de 3,8 por medio de un ácido (ácido fórmico) y, después, se sometió al proceso de desdoblamiento en una columna de platos.

Para ello se cargaron por la cabeza de la columna 60 litros por hora de solución, mientras se introducían al mismo tiempo directamente 12 kilos de vapor a 15 atmósferas efectivas. Por el fondo de la columna se recogieron la solución de pentaeritrita ahora prácticamente exenta de formaldehído combinado, mientras que por la cabeza de la columna se retiraron unos 12 kilos por hora de una mezcla de vapor de agua y formaldehído.

Ejemplo 2

Una solución acuosa preparada a partir de pentaeritrita bruta que contiene 143 gramos de pentaeritrita bruta con 1,7% de formaldehído combinado y 4 gramos de dipentaeritrita por litro, se lavó a pH 4 por medio de ácido fórmico y, después, se sometió al proceso de desdoblamiento en una columna de plato. A este efecto se cargaron por la cabeza

284113



de la columna 50 litros por hora de solución, mientras que al mismo tiempo se introducían desde abajo de 12 a 15 kilos de vapor a 15 atmósferas efectivas.

5 Por el fondo de la columna se recogió la solución de pentaeritrita muy exenta de acetales de formaldehído y pentaeritrita, mientras que por la cabeza de la columna se retiraron unos 14 kilos por hora de una mezcla de vapor de agua y formaldehído.

10 El análisis de la pentaeritrita exenta de acetales de formaldehído y pentaeritrita dió como resultado un contenido de formaldehído combinado de sólo 0,04% y una pentaeritrita de 96,8% de pureza con un contenido de 2,73% de dipentaeritrita.

15 Ejemplo 3

20 Cuando una solución acuosa preparada a partir de pentaeritrita en bruto contiene 429 g de pentaeritrita con 1,7% de formaldehído combinado y 12 g de dipentaeritrita por litro, se trabaja con una concentración más alta. Se llevó a un pH de 4,0 mediante ácido fórmico y ,después se sometió a desdoblamiento en una columna de platos. Seguidamente, se produce como en el Ejemplo 2.

25 El análisis de la pentaeritrita exenta de acetales de formaldehído y pentaeritrita dió como resultado un contenido de formaldehído combinado de sólo 0,04% y una pentaeritrita de 96,8% de pureza con un contenido de 2,73% de dipentaeritrita.

Ejemplo 4

30 Una solución acuosa preparada a partir de pentaeri-

-10-

284113



trita en bruto con un punto de fusión de 190°C, que contiene 100 g de pentaeritrita en bruto con 1,5% de formaldehído combinado y 15 g de dipentaeritrita por litro, se llevó a pH 3,0 según la invención, por medio de ácido oxálico, y después, se sometió al proceso de desdoblamiento en una columna de platos. A este objeto se cargaron por la cabeza de la columna 40 metros por hora de solución, mientras se hacía circular al mismo tiempo desde abajo de 10 a 12 kilos de vapor a 15 atmósferas efectivas. Por el fondo de la columna se recogió la solución de pentaeritrita muy exenta de acetal de formaldehído y pentaeritrita, mientras que por la cabeza de la columna se retiraron aproximadamente 8 a 12 kilos por hora de una mezcla de vapor de agua y formaldehído.

El análisis de la pentaeritrita aislada según los métodos corrientes dió como resultado, después de la separación de la dipentaeritrita de 119°C de punto de fusión, una pentaeritrita de 95,6% de pureza con un punto de fusión de 249°C, que contenía ya solo 0,09% de formaldehído combinado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 19 de enero de 1962, bajo el número M 51.501 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



284113

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Procedimiento para la preparación de pentaeritrita y dipentaeritrita por condensación de formaldehído y acetaldehído, en el que se obtiene una mezcla de pentaeritrita, dipentaeritrita y acetales de formaldehído y en el que, seguidamente, se transforman los acetales de formaldehído en pentaeritrita, caracterizado por que la condensación se realiza en las condiciones que exige la formación de acetales de formaldehído (por ejemplo alta concentración de la mezcla de reacción y/o gran exceso de formaldehído), de tal manera que se consiga un rendimiento lo más grande posible de pentaeritrita y acetales de formaldehído.

2º. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que se trabaja a una concentración de la mezcla de reacción de 50 a 80% de agua.

3º. - Procedimiento según uno de los puntos 1 o 2, caracterizado porque se trabaja con una proporción molar de formaldehído a acetaldehído más alta de 5:1.

4º. - Procedimiento según uno de los puntos 1 a 3, caracterizado por que el formaldehído en exceso se separa por destilación después de la condensación, se acidifica la solución que contiene acetales de formaldehído y pentaeritrita y se somete ésta al proceso de desdoblamiento, en el que los acetales de formaldehído y pentaeritrita se descom-

284113

15



ponen en pentaeritrita y formaldehído.

5^a. - Procedimiento según uno de los puntos 1 a 3, caracterizado porque se concentra la solución prácticamente exenta de aldehído, y después, se desdoblan los acetales de formaldehído y pentaeritrita.

6^a. - Procedimiento según uno de los puntos 1 a 3, caracterizado por que se aísla de manera conocida pentaeritrita en bruto que contiene acetal de formaldehído, y se somete, seguidamente, al proceso de desdoblamiento.

10 7^a. - Procedimiento según uno de los puntos 1 a 6, caracterizado por que el desdoblamiento se realiza a una temperatura elevada de por lo menos 150^o C - 200^o C, en presencia de un ácido.

15 8^a. - Procedimiento según los puntos 1 a 7, caracterizado por que la solución a desdoblar se trata con ácido fórmico o con un ácido de actividad análoga, y se trabaja a un pH de menos de 5.5, preferentemente de 4.

9^a. - Un procedimiento para la fabricación de pentaeritrita y dipentaeritrita.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

25

Madrid,

15 MAR. 1968

P. A.

Alberto de Elizalde
Por Poder

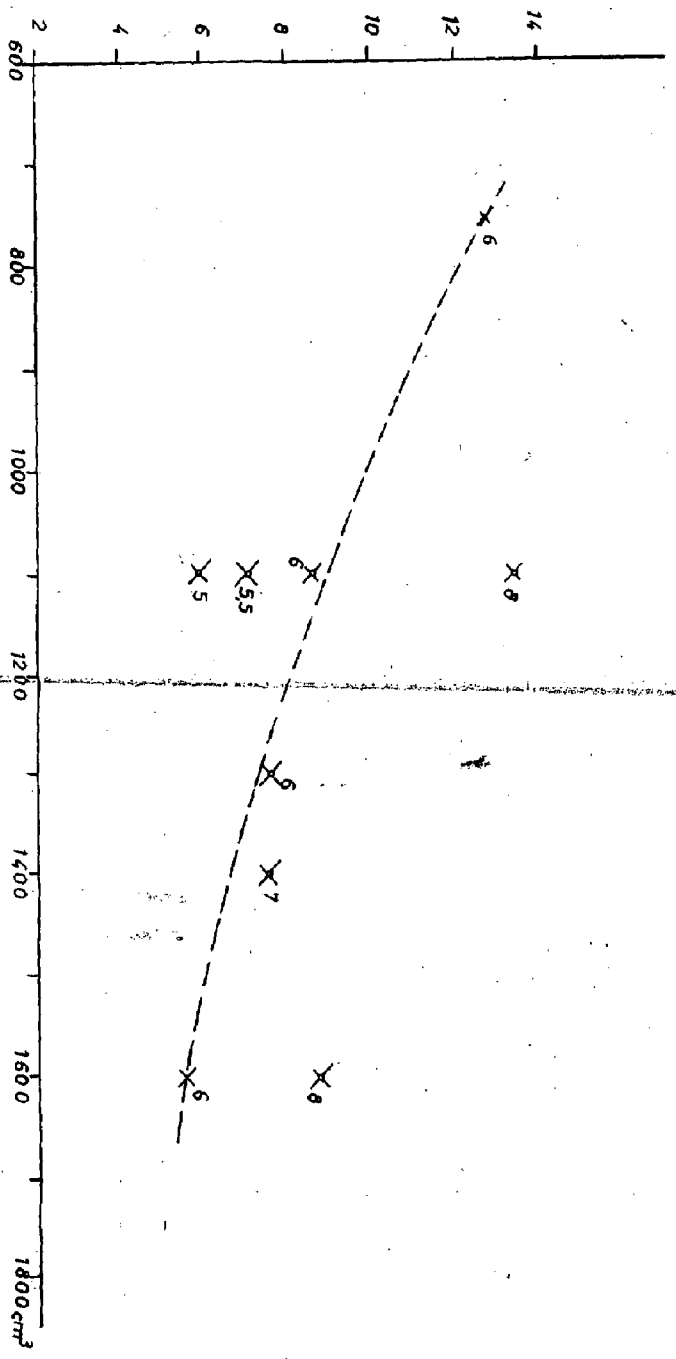
MIG/12

ESCALA VARIABLES

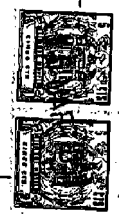
JOSÉ HERRERA

I/I

284.113



284113



Jose Herrera
Escal. Var. I/I