



16 NOV 1976

ES

11	NUMERO
21	461963
22	FECHA DE PRESENTACION
	30 ABO. 1977

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 29 084.1		31.8.76		Rep. Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C // A61K // C12K // C08K C09K // C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DE COMPUESTOS POLIHIDROXILICOS DE BAJO PESO MOLECULAR.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Gottfried Schneider., Kuno Wagner., Hans Peter Müller

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de una mezcla de distintos alcoholes polivalentes, así como, en caso dado, hidroxialdehidos e hidroxicetonas.

5 Los compuestos polihidroxiclicos han adquirido una gran importancia industrial en los más distintos terrenos. Se emplean, por ejemplo, para la obtención de compuestos tensioactivos no iónicos, como agentes contra la congelación, como agentes para mantener la humedad y la plasticidad, así como componentes de partida para materiales sintéticos, tales como resinas de poliésteres y poliéteres en
10 escala industrial.

Los alcoholes polivalentes se obtienen actualmente de productos naturales, tales como azúcar o materiales
15 celulósicos, o se sintetizan por oxidación de derivados del petróleo.

Teniendo en consideración la situación alimentaria mundial parece tener sin embargo poco sentido emplear los materiales naturales, que se pueden utilizar como donantes de carbohidratos para la alimentación, como productos de partida para productos industriales. Debido a la
20 escasez de fuentes del petróleo se han elevado, por otra parte, los precios de los productos dependientes del petróleo. Además no está asegurado a largo plazo el suministro
25 de productos de petróleo. Es por esta razón deseable hallar

procedimientos de obtención para los compuestos polihidro-
xílicos cuya base de materia prima sea independiente de
los yacimientos de productos naturales y del petróleo.

Desde los trabajos de Butlerow y Loew (Ann.
5 120, 295 (1861) y J. pr. Chem. 33, 321 (1886) en el siglo
pasado se sabe que en la autocondensación del hidrato de
formaldehído (a continuación se ha de entender bajo "auto-
condensación del formaldehído" siempre la "autocondensación
del hidrato de formaldehído") bajo la influencia de compues-
10 tos básicos, tales como hidróxido de calcio o de plomo,
se forman hidroxialdehídos e hidroxicetonas. Como el for-
maldehído se puede obtener a través de metanol de la an-
tracita o del gas natural, esto sería en principio una vía
independiente del petróleo para la obtención de compuestos
15 conteniendo grupos hidroxilo de los cuales, por reducción
electrolítica o hidrogenación catalítica así como química
se pueden sintetizar alcoholes polivalentes.

A pesar de las muchas proposiciones para la sín-
tesis de compuestos polihidroxiílicos por autocondensación
20 de formaldehído hasta la fecha no se ha desarrollado nin-
gún procedimiento industrialmente aplicable para ello, ya
que hasta ahora no se han logrado sintetizar mezclas de com-
puestos polihidroxiílicos con reproducibilidad definida de
la funcionalidad hidroxilo. En los procedimientos conoci-
25 dos se obtienen, además, mezclas de hidroxialdehído e hidro-
xicetona, que solo se pueden hidrogenar muy difícilmente

y con cantidades de catalizador muy grandes. Este elevado consumo de catalizador ha hecho parecer hasta ahora anti-económica la síntesis de compuestos polihidroxílicos por autocondensación del hidrato de formaldehído y ha evitado
5 que la autocondensación del hidrato de formaldehído se emplease como base para un procedimiento industrial para la síntesis de alcoholes polivalentes.

Debido a la desproporción en el desarrollo simultáneo del formaldehído a metanol y a ácido fórmico, hasta la fecha solo se podían lograr con los procedimientos
10 conocidos unos rendimientos en la mayoría de los casos moderados, por lo que la elaboración de las soluciones acuosas o bien acuosas/alcohólicas que se forman originan considerables gastos económicos.

Como es sabido se cataliza en gran escala la desproporción del formaldehído a metanol y ácido fórmico mediante el empleo de compuestos básicos. Como señala Pfeil, *Chemische Berichte* 84, 229 (1951) depende la velocidad de reacción de esta así llamada "reacción de Cannizzaro" del cuadrado de la concentración de formaldehído, mientras la velocidad de reacción de la poliadición del formaldehído (enlace C-C) depende linealmente de la concentración de formaldehído (Pfeil y Schroth, *Chemische Berichte* 85, 303 (1952)). Según aumenta la concentración de aldehído se desplaza, por lo tanto, la proporción cuantitativa de los compuestos polihidroxílicos deseados con res-
15
20
25

pecto al metanol y ácido fórmico a desfavor de los compuestos buscados. Por esta razón se propone en la mayoría de los procedimientos pertenecientes al estado de la técnica efectuar la condensación del formaldehído a hidroxialdehidos e hidroxicetonas en soluciones con reducidas concentraciones de formaldehído, con objeto de mantener lo mas bajo posible el número de productos secundarios. Para la obtención de los hidroxialdehidos e hidroxicetonas formados es, sin embargo, necesario volver a retirar destilativamente el agua empleada como disolvente. Debido al elevado calor de evaporación del agua se presentan, por esta razón, considerables gastos de energía. Los procedimientos para la condensación del formaldehído a partir de soluciones acuosas diluidas resultan por esta razón antieconómicas. Además, con periodos de destilación más largos se presentan en escala considerable reacciones de descomposición y de descoloreación de los hidroxialdehidos y hidroxicetonas.

Por esta razón es deseable efectuar la condensación del formaldehído a partir de las soluciones concentradas de formalina usuales en el mercado, sin que con ello se presenten reacciones secundarias perturbadoras. En la patente alemana 822 385 se describe un procedimiento para la obtención de oxaldehidos alifáticos en el que una solución al 40 % de formalina se hace reaccionar con talio o hidróxido de talio. El procedimiento, sin embargo, no es recomendable debido a la toxicidad del talio, además el hi-

droxido de talio es de difícil obtención. Los rendimientos de este procedimientos resultan relativamente reducidos con un 70 - 80 %.

5 Para evitar la reacción de Cannizzaro también se ha propuesto hacer reaccionar soluciones de formaldehido en presencia de metanol, etanol ú otros disolventes orgánicos polares con hidróxido de calcio o de plomo(patente alemana 830 951, asi como Gorr y Wagner, Biochemische Zeitschrift, 262, 361 (1933)).

10 Mediante adición de disolventes orgánicos se reduce sin embargo de nuevo el contenido en formaldehido de la solución. Los costes de energía adicionalmente necesarios para evaporar el disolvente, agregado en la elaboración de los hidroxialdehidos y -cetonas formados, hacen que este
15 procedimiento parezca antieconómico. Además, del formaldehido y de los alcoholes inferiores se forman unos semiacetales poco estables que durante la condensación se descomponen bajo liberación espontánea de los alcoholes. En el
20 transcurso de las reacciones de condensación, que se realizan a temperaturas de reacción por encima del punto de ebullición del alcohol correspondiente, se presentan por esta razón fuertes retrasos de ebullición, especialmente con grandes cantidades, por lo que el procedimiento de
25 condensación bajo estas condiciones no se puede realizar industrialmente sin riesgo de peligro.

En la patente alemana 834 794 se describe un

procedimiento para la obtención de compuestos oxi-oxo en el que soluciones de formaldehído acuosas al 30 % se hacen reaccionar con óxido de plomo o azúcar de plomo y bases inorgánicas a compuestos similares al azúcar, reductores en frío de la solución de Fehling. En este procedimiento es, sin embargo, necesario calentar la solución de formaldehído durante siete hasta ocho horas. El rendimiento volumen-tiempo así logrado no resulta por esta razón satisfactorio. Tampoco satisfacen en forma alguna los rendimientos relativamente malos (aproximadamente un 80 % del formaldehído empleado).

Por la patente US 2 224 910 se conoce un procedimiento para la obtención de hidroxialdehídos e hidroxicetonas en el que la autocondensación exotérmica del formaldehído se regula mediante la adición controlada de bases inorgánicas u orgánicas a una solución de formaldehído que contiene compuestos de plomo, estaño, calcio, bario, magnesio, cerio o torio así como un compuesto capacitado para la formación de endiol, tal como glucosa, ácido ascórbico, fructosa, benzoina, glicolaldehído, eritrosa, reductosa, azúcar de invert o productos de condensación del formaldehído. Según este procedimiento se obtiene, en efecto, una mezcla de hidroxialdehídos e hidroxicetonas a partir de soluciones de formaldehído de alta concentración sin la adición de disolventes orgánicos, pero se han de aceptar sin embargo distintos inconvenientes. Así se obtienen, si la

reacción se efectua con valores pH bajos, ante todo mez-
clas de hidroxialdehido e hidroxicetonas con baja funcio-
nalidad hidroxí. Además, con valores pH bajos se logran
una velocidades de reacción solo moderadas, con lo que el
5 rendimiento volumen-tiempo de estas variantes de procedi-
miento no satisfacen. Para evitar estas desventajas se re-
comienda en la patente citada iniciar la condensación de
formaldehido con valores de pH bajos y terminar entonces
a valores pH más altos. Con un pH - 7 se desarrolla enton-
10 ces la autocondensación de formaldehido, catalizada con
plomo, tan rapidamente, en forma espontánea y sin control
por lo que según esta variante del procedimiento no es po-
sible obtener mezclas de hidroxialdehidos e hidroxicetonas
con distribución reproducible de los componentes, ya que
15 los tiempos y condiciones de reacción no se pueden contro-
lar con exactitud. Además es conocido que los hidroxialde-
hidos, hidroxicetonas y monosacáridos, en medio alcalino y
a temperatura elevada, se descomponen a compuestos teñidos
de oscuro, en parte conteniendo grupos carboxilo.

20 Estas reacciones de descomposición se presentan
especialmente en los modos de procedimiento propuestos co-
mo preferentes en la patente US 2 224 910, ante todo des-
pués de haber reaccionado la cantidad principal del for-
maldehido. Las mezclas de hidroxialdehido e hidroxicetona
25 tal y como se han preparado según el procedimiento de la
patente US 2 224 910, contienen por lo tanto productos de

descomposición con grupos ácidos, están teñidos de marrón y no se pueden obtener en forma reproducible. La hidrogenación de estas mezclas, además, solo se logra con cantidades antieconómicamente altas de catalizador de níquel Raney.

5 Así, para la hidrogenación de una cantidad equivalente a 100 g de formaldehído de hidroxialdehído e hidroxicetona se precisan 30 g de níquel Raney.

10 Las mezclas de producto que se han obtenido según la forma de procedimiento acabada de describir se han de elaborar para la purificación y para la obtención de los compuestos hidroxilo con bajo peso molecular en todos los casos destilativamente. Sería sin embargo deseable suprimir la elaboración destilativa de la mezcla, que origina gastos adicionales en energía y aparatos, y obtener las mezclas de productos de manera que directamente después de re-
15 tirar el agua de la disolución se puedan seguir empleando sin destilación adicional. Tales mezclas de reacción incoloras, libres en amplia escala de productos secundarios, no se obtienen sin embargo según los procedimientos del actual estado de la técnica.
20

25 La presente invención tiene, por lo tanto, el cometido de poner a disposición un procedimiento según el cual se puedan sintetizar mezclas de compuestos polihidroxílicos que están lo más libres posible de productos de descomposición y que se puedan hidrogenar en forma sencilla con reducidas cantidades de catalizadores de hidrogenación a alco-

holes polivalentes. Las mezclas obtenidas de compuestos polihidroxílicos deberán ser incoloras y no precisar de ninguna ulterior purificación.

5 Cometido de la presente invención era además regular la autocondensación del formaldehído de manera que la distribución de los productos de la mezcla que se forma de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular se pueda ajustar en forma variable y reproducible según el deseo de aplicación.

10 En forma sorprendente y totalmente inesperada se ha descubierto ahora que se pueden obtener mezclas de hidroxialdehídos, hidroxicetonas y alcoholes polivalentes, libres de grupos reductores, donde la proporción en alcoholes polivalentes (formados por reacción de Cannizzaro cruzada) asciende ventajosamente a un 30 - 75 % en peso, con excelentes rendimientos en volumen-tiempo, si la condensación del hidrato de formaldehído se efectúa en presencia de sales de plomo(II) solubles o insolubles, en caso
15 dado ligadas a soportes de alto peso molecular, como catalizador, y una mezcla de hidroxialdehídos e hidroxicetonas como co-catalizador, tal y como se forma en la condensación de hidrato de formaldehído y que se caracteriza por las siguientes proporciones molares:

25 Compuestos con 3 átomos de carbono/compuestos con 4 átomos de carbono: 0,5 - 2,0

 Compuestos con 4 átomos de carbono/compuestos con 5 átomos

de carbono: 0,2 - 2,0

Compuestos con 5 átomos de carbono/compuestos con 6 átomos de carbono: 0,5 - 5,0

5 siendo la proporción de los componentes con 3 a 6 átomos de carbono como mínimo de un 75 % en peso, preferentemente superior a un 85 % en peso, referido a la totalidad del co-catalizador.

La temperatura de reacción se encuentra aquí por lo general entre 70 y 100°C, preferentemente entre 80 y 100°C y el pH de la solución de reacción se ajusta mediante adición controlada de una base inorgánica u orgánica hasta una transformación de un 10 - 60 %, preferentemente un 30 - 50 %, a un valor de 6,0 - 7,0, preferentemente 6,5 - 7,0, y a continuación a un valor de 4,0 - 6,0, preferentemente 5,0 - 6,0. Sorprendentemente se ha descubierto que esta distribución de productos de las correspondientes mezclas de poliol, hidroxialdehído e hidroxicetona mediante esta regulación especial del pH y por enfriamiento a continuación con distintos contenidos de formaldehído residual (0 hasta 10 % en peso, preferentemente 0,5 hasta 6 % en peso) se puede variar en forma reproducible.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de mezclas de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, así como, en caso dado, hidroxialdehídos e hidroxicetonas, por condensación de formaldehído en presencia de compuestos del

plomo divalente como catalizador así como de co-catalizado
res conteniendo una mezcla de hidroxialdehidos e hidroxici-
cetonas, a una temperatura de reacción de 70 - 110°C, pre-
ferentemente 80 - 100°C, que se caracteriza porque solu-
5 ciones acuosas de formalina conteniendo un 20 - 65 % en
peso de formaldehido y/o dispersiones de paraformaldehido;
se condensan en presencia de

A) sales de plomo(II) solubles o insolubles, o bien plomo
divalente ligado a un soporte de alto peso molecular, y
10 B) un co-catalizador, compuesto de una mezcla de hidroxial-
aldehidos e hidroxicetonas, tal y como se forma en la
condensación de formaldehido, que contiene como mínimo
un 75 % en peso de compuestos C₃-C₆ y que se caracteri-
za por las siguientes proporciones molares:

15 Compuestos con 3 átomos de carbono/compuestos con 4 átomos
de carbono: 0,5 - 2,0,

Compuestos con 4 átomos de carbono/compuestos con 5 átomos
de carbono: 0,2 - 2,0,

20 Compuestos con 5 átomos de carbono/compuestos con 6 átomos
de carbono: 0,5 - 5,0

ajustandose el valor pH de la solución de reacción median-
te adición controlada de una base inorgánica u orgánica has-
ta una transformación de un 10 - 60 %, preferentemente un
30 - 50 %, a un valor de 6,0 - 7,0 y, a continuación a un
25 valor de 4,0 - 6,0, la autocondensación del hidrato de for-
maldehido se interrumpe con un contenido en formaldehido

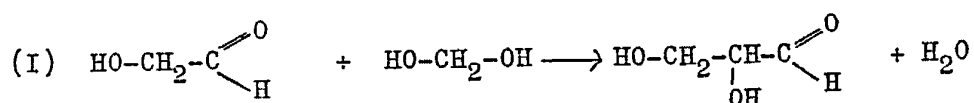
residual en la mezcla de reacción de un 0 - 10 % en peso de formaldehído, preferentemente un 0,5 - 6,0 % en peso de formaldehído, por enfriamiento y/o por desactivación del catalizador de plomo mediante ácidos, a continuación se
5 retira el catalizador en forma en sí conocida y los grupos aldehído y ceto, en caso dado existentes en el producto de reacción, se reducen a grupos hidroxilo.

Ya se conoce el reducir los hidroxialdehídos e hidroxicetonas con formaldehído (así se logra, por ejemplo,
10 la síntesis de la pentaeritrita a partir de acetaldehído y formaldehído, metilolando primeramente el acetaldehído a pentaeritrosa y reduciendo después con formaldehído en exceso), pero tales reacciones de Cannizzaro cruzadas solo se pueden realizar sin embargo en medio fuertemente alcali-
15 no. Era por lo tanto extraordinariamente sorprendente que en la forma de procedimiento según la presente invención estas reducciones se desarrollen en un rendimiento del 30 - 75 % también en la zona pH ácida. Ventajosamente se reduce de esta manera ya una gran parte de los grupos carbonilo,
20 con lo cual se simplifica considerablemente la ulterior eliminación de los restantes grupos carbonilo por hidrogenación o reducción.

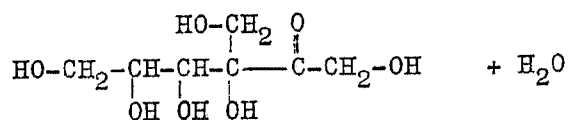
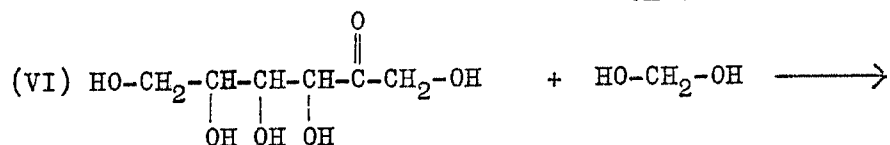
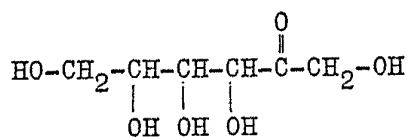
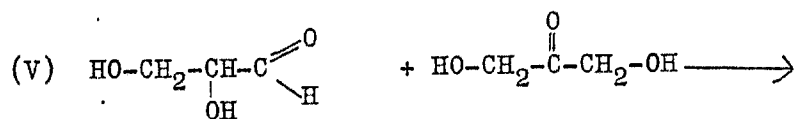
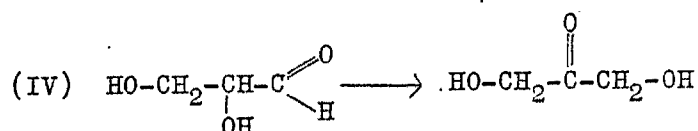
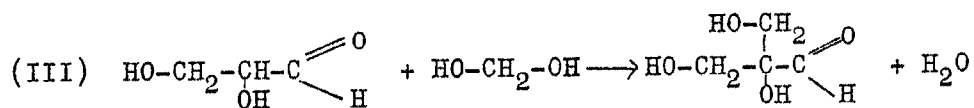
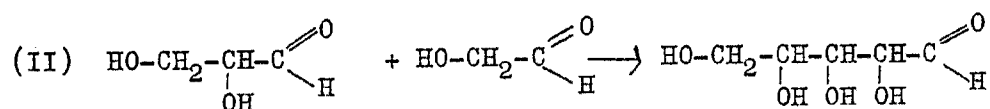
Es además sorprendente que, según la presente invención, en hasta un rendimiento del 95 - 98 % y con alta reproducibilidad de la funcionalidad OH promedio se obtengan soluciones acuosas altamente concentradas de poli-
25

5 oles, hidroxialdehidos e hidroxicetonas que sean totalmen-
 te incoloras y por lo tanto no precisen de ninguna ulterior
 limpieza ni descoloreación, mientras, como ya se ha mencio-
 nado, en los procedimientos según el actual estado de la
 10 técnica, debido a las reacciones de descomposición se for-
 men unos productos secundarios fuertemente teñidos, moles-
 tos, cuya eliminación no se logre o solo penosamente con
 un gran gasto adicional. Independientemente de esto estas
 soluciones fuertemente teñidas según el actual estado de
 15 la técnica no se pueden, o solo penosamente y con reduci-
 dos rendimientos, hidrogenar a alcoholes polivalentes,
 mientras la hidrogenación catalítica de las mezclas de reac-
 ción incoloras según la presente invención, después de re-
 tirar el catalizador que contiene plomo mediante simples
 20 reacciones de precipitación, se logra bajo condiciones
 benignas tal y como se emplean en general para las hidro-
 genaciones catalíticas de azúcares.

20 En el procedimiento de la presente invención se
 forma primeramente en una etapa primaria de dos moléculas
 de formaldehido el glicolaldehido. Mediante ulterior adi-
 ción de formaldehido se forma el glicerinaldehido según
 el siguiente esquema:



En un gran número de reacciones subsiguientes, de las cuales se mencionan solo algunas en forma de ejemplo, se forman de éste las mezclas obtenibles según la presente invención de hidroxialdehidos y -cetonas:



Como demuestra el análisis cromatográfico de gas de distintas mezclas de productos obtenidos según la presente invención se puede, con ayuda del procedimiento de la presente invención, por una parte, variar la distribución de los productos si la reacción se interrumpe con contenidos de formaldehído residual distintamente alto, por otra parte, la distribución de los productos se puede ajustar en forma totalmente reproducible tanto en la zona de los compuestos con 2 hasta 4 átomos de carbono, como también en la zona con 5 y más átomos de carbono. Esto no era de esperar, a base del gran número de las reacciones arriba mencionadas, sólo parcialmente, y que simultánea o sucesivamente se pueden desarrollar en el procedimiento de la presente invención.

La condensación del formaldehído se efectúa en el procedimiento de la presente invención preferentemente a partir de soluciones acuosas de formaldehído de concentración usual en el mercado (30 - 50 % en peso de formaldehído) que están estabilizadas por metanol u otros agentes de estabilización conocidos. Sin embargo, también es posible emplear soluciones de formaldehído no estabilizadas que contienen proporciones de formaldehído polimerizado sólido, y/o dispersiones de paraformaldehído, ya que en el transcurso del procedimiento de la presente invención estos sólidos se disuelven por despolimerización y asimismo se condensan a hidroxialdehídos e hidroxicetonas. La condensa-

ción de soluciones de formaldehído más altamente concentra-
das , que se pueden obtener por ejemplo por despolimeriza-
ción de paraformaldehído ó por concentración de soluciones
de formaldehído de concentración mas baja en vacío, es asi
5 mismo posible. Así se pueden obtener, por ejemplo, hidroxialdehídos e hidroxicetonas en muy buenos rendimientos por condensación de una solución al 65 % de formaldehído que se ha obtenido por concentración en vacío de una solución de formaldehído al 37 %. Naturalmente se puede emplear el
10 procedimiento de la presente invención también en soluciones de formaldehído menos concentradas, pero el empleo de estas soluciones de formaldehído de baja concentración es menos preferente debido a los gastos de energía adicionalmente necesarios para la evaporación del disolvente.

15 La formación de hidroxialdehídos e hidroxicetonas en el procedimiento de la presente invención transcurre con extraordinaria rapidez. Así, por ejemplo, después de 30 minutos de duración de la reacción ya se ha transformado aproximadamente por lo general un 80 % del formaldehído presentado y después de 40 minutos asciende el contenido de formaldehído de la solución solo a aproximadamen-
20 te un 1 - 1,5 %, lo que equivale a una transformación de un 96 - 97 %. Los rendimiento volumen-tiempo del procedimiento de la presente invención son, por lo tanto, superiores a todos los procedimientos conocidos para la obtención
25 de hidroxialdehídos e hidroxicetonas por autocondensación

del formaldehído. En comparación con el procedimiento, tal y como se menciona en la patente alemana 884 794, el rendimiento volumen-tiempo se ha mejorado en el factor 12-14.

5 La autocondensación del formaldehído bajo formación de hidroxialdehídos e hidroxicetonas se fomenta según la presente invención mediante compuestos del plomo solubles en agua. Son estos, especialmente, el acetato de plomo(II), formiato de plomo(II) y nitrato de plomo(II).
10 Como las soluciones de formaldehído usuales en el mercado normalmente reaccionan ligeramente ácidas resulta, sin embargo, también posible emplear compuestos del plomo insolubles en agua, tales como carbonato de plomo(II), óxido de plomo(II) e hidróxido de plomo(II), así como las sales del Pb(II) del ácido oxálico, fenól, tiofenol ó ácido salicílico como catalizador. Según la presente invención
15 se emplean un 0,01 hasta 10 % en peso, preferentemente un 0,1 hasta 5 % en peso de catalizador, referido a la cantidad de formaldehído empleada.

20 Por lo general se retiran en el procedimiento de la presente invención, antes de la elaboración o bien hidrogenación de los productos de reacción, los iones de plomo(II) por precipitación con iones carbonato. Aquí es especialmente ventajoso, y por razones ecológicas especialmente deseable, que estas sales de plomo precipitadas, bien
25 directamente o a través del acetato, se puedan volver a emplear de nuevo como catalizadores. Los productos residua-

les ecológicamente incompatibles, que se obtienen en los procedimientos del actual estado de la técnica, se evitan por lo tanto en el procedimiento de la presente invención. El procedimiento es, por lo tanto, con respecto a la conducción en circuito del catalizador que contiene plomo, por razones económicas y ecológicas superior a los procedimientos del actual estado de la técnica.

Los iones de plomo(II) empleados como catalizador se pueden retirar también como plomo elemental por separación electrolítica. También en este caso es posible reciclar el plomo - por ejemplo, por transformación en el acetato - de nuevo como catalizador al proceso de producción.

Los iones de plomo(II) se pueden retirar de la solución de reacción en forma sencilla bombeando la solución de reacción a través de intercambiadores de iones catión-activos. Como muestra el análisis con ayuda de la absorción atómica ya no se puede demostrar ningún plomo más en una solución de reacción así tratada.

Los intercambiadores de iones, que en la purificación o bien desplomización de las soluciones de reacción después de cierto tiempo están total o parcialmente cargados con plomo, o bien los intercambiadores de iones sobre los que dirigidamente por conducción por encima de una solución de sal de plomo se aplicaron iones de plomo, se pueden emplear asimismo como catalizadores para la autocondensación del formaldehído bajo las condiciones del

procedimiento de la presente invención. Se ha descubierto que estas resinas intercambiadoras de iones cargadas con plomo, por ejemplo, las resinas de poliestireno sulfonadas, en si conocidas, que están reticuladas con divinilbenceno, las resinas de ácido acrílico o los derivados de formaldehírea modificada, catalizan la condensación de formaldehído con un resultado igual de bueno como las mismas sales de plomo solubles. Especialmente ventajoso es aquí que las cantidades de plomo, que se emplean, se reducen considerablemente en comparación con los procedimientos del actual estado de la técnica, tal y como se indica en el ejemplo 6. Asimismo es ventajoso que estos intercambiadores de iones cargados de plomo se pueden obtener directamente en la desalación de la solución de reacción y que, después de su empleo como catalizador, también se pueden volver a emplear para la desalación.

Según una forma de realización especial del procedimiento de la presente invención se procede aquí, en forma especialmente ventajosa, como sigue: Según la magnitud del preparado se agrega una cantidad determinada de resina intercambiadora de iones cargada de plomo, como catalizador sólido, a la solución de reacción. Durante la reacción se ceden iones de plomo a la solución de reacción, con lo cual el catalizador sólido se empobrece progresivamente en iones de plomo. Terminada la reacción se separa por succión del intercambiador de iones y la solu-

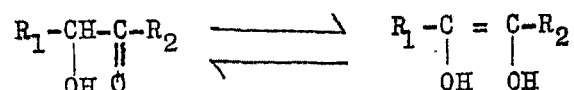
ción de reacción se libera del plomo conduciéndola por encima de intercambiadores de iones no ó solamente parcialmente cargados con plomo. Después de un repetido empleo está la parte del intercambiador de iones, que se
5 . empleó como catalizador sólido, tan empobrecido en iones de plomo que cede algo su efecto catalítico. Por el contrario la otra parte de la resina intercambiadora de iones, que se empleó para retirar el plomo existente en la solución, está ahora muy cargada de iones de plomo. Después
10 de haber enjuagado ambas partes con agua se emplea la parte que se utilizó para retirar el plomo de la solución de reacción, como catalizador y la otra parte, que mientras tanto ya no está totalmente cargada con plomo, se emplea para la recepción de los iones de plomo existentes
15 en la mezcla de reacción.

De esta manera resulta posible un aprovechamiento completo del plomo necesario para la catálisis, sin que continuamente se consuman nuevas cantidades de sales de plomo y se formen productos residuales perjudiciales. Esta variante del procedimiento es, por lo tanto
20 interesante, tanto por razones ecológicas como económicas.

Una característica especial del procedimiento de la presente invención es también el empleo de un catalizador de Co especial.

25 Por la literatura es conocido el empleo de compuestos que contienen grupos endiol, o bien correspondien-

tes compuestos capacitados para la formación de endiol según la ecuación



5 donde R_1 y R_2 significan hidrógeno, grupos alquilo, hidroxialquilo o arilo, como co-catalizadores de la autocondensación de formaldehído. Según la patente US 2 224 910 se emplean para ello especialmente glucosa, ácido ascórbico, fructosa, benzoina, glicolaldehído, eritrosa, reductona, y azúcar de invert. Los co-catalizadores han de evitar el

10 periodo de inducción que se presenta al principio de la autocondensación de formaldehído. La mayoría de estos co-catalizadores desarrollan su actividad catalítica sin embargo solo a valores $\text{pH} \geq 7$. En este margen pH se presenta, sin embargo, en forma reforzada la desproporciónación

15 del formaldehído, que conduce a la formación de productos secundarios indeseados y a una disminución del rendimiento. Otros co-catalizadores solo se pueden obtener mediante procedimientos de síntesis costosos y, por lo tanto, son caros.

20 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la autocondensación del hidrato de formaldehído sin inhibición al principio de la reacción se efectúa también a un pH inferior a 7 si como co-catalizador se emplea una mezcla

especial de hidroxialdehidos e hidroxicetonas (que también puede contener alcoholes polivalentes - catalíticamente no activos), tal y como se obtiene en la condensación de hidrato de formaldehido y que se caracteriza por las siguientes proporciones molares:

Compuestos con 3 átomos de carbono/compuestos con 4 átomos de carbono: 0,5 - 2,0

Compuestos con 4 átomos de carbono/compuestos con 5 átomos de carbono: 0,2 - 2,0

Compuestos con 5 átomos de carbono/compuestos con 6 átomos de carbono: 0,5 - 5,0.

En la mezcla de co-catalizador se encuentran aquí como mínimo un 75 % en peso, preferentemente más de un 84 % en peso de componentes con 3 hasta 6 átomos de carbono.

Preferentemente se emplea como co-catalizador la mezcla de productos que se obtiene en el procedimiento de la presente invención y que al mantener las condiciones de reacción indicadas más arriba como preferentes se encuentra por lo general dentro de las proporciones cuantitativas arriba indicadas de componentes C_3 hasta C_6 . Naturalmente también es posible emplear mezclas de hidroxialdehidos e hidroxicetonas que se han obtenido según procedimientos del estado de la técnica bajo la condición previa de que se mantengan las proporciones de mezcla de los componentes indicadas (en caso dado se puede ajustar la pro-

porción cuantitativa de los componentes C_3 hasta C_6 , por ejemplo, mezclando con gliceraldehído, eritrosa o fructosa o bien glucosa). Los productos de condensación según el estado de la técnica contienen, sin embargo, como más arriba se ha mencionado, frecuentemente productos de amarro-
5 namiento y se han de purificar antes de poder servir como cocatalizadores en el procedimiento de la presente invención.

Co-catalizadores conocidos, tales como por ejemplo la glucosa y también la ω -hidroxiacetofenona reconocida por Langenbeck (L. pr. Ch. 3 (1956) pág. 196) como molécula de co-catalizador especialmente eficaz, desarrollan su total eficacia como co-catalizador solo en la zona alcalina. Solo en esta zona se evita una inhibición de la
10 condensación del formaldehído. Con valores pH inferiores a 7 se presentan por el contrario bajo la presencia de estos co-catalizadores unos periodos de inducción largos al comenzar la reacción de condensación, lo que entonces conduce a malos rendimientos de volumen-tiempo. Esta inhibición se puede, por el contrario, evitar mediante la mezcla
15 de co-catalizador según la presente invención, también a valores pH que sean inferiores a 7.

Al emplear determinados co-catalizadores hasta ahora conocidos, tales como glucosa, fructosa y otros, se falsifica grandemente la distribución de los componentes
20 de la mezcla de productos que se forma. Estas desventajas

no se presentan con la mezcla de co-catalizadores de la presente invención.

Según la presente invención se emplean aproximadamente un 0,1 - 5% en peso, preferentemente un 0,5 - 5% en peso, con especial preferencia un 1 - 3% en peso de co-catalizador, referido al formaldehído empleado.

La reacción de condensación transcurre en presencia del co-catalizador según la presente invención tan rápidamente que conduce a las ventajas mencionadas respecto al rendimiento mejorado en volumen-tiempo. Como la condensación del formaldehído a hidroxialdehídos e hidroxicetonas bajo las condiciones de la presente invención se desarrolla en la zona de temperatura superior a los 95°C tan rápidamente que la mezcla de reacción se calienta por sí sola por el calor liberado, la solución de reacción solo necesita ser calentada a 90 - 100°C, después de lo cual se puede retirar la fuente de calor externa. La cantidad de calor que se libera en la reacción exotérmica es entonces tan grande que la solución de reacción se mantiene durante toda la duración de la reacción en un ligero hervor. La velocidad de reacción es en la zona pH indicada sin embargo tan suficientemente lenta para permitir en cualquier momento una interrupción de la reacción por enfriamiento externo o adición de ácidos, cuando se desee un contenido de formaldehído residual correspondiente o bien la correspondiente distribución de productos. La conducción del pH

según la presente invención resulta también ventajosa debido a que en esta zona la velocidad de reacción se puede regular muy fácilmente ya por una ligera modificación del pH. Las cantidades de calor mayores que eventualmente se pudiesen presentar, y que conducirían a una ebullición más viva, se pueden evacuar fácilmente por enfriamiento externo.

Bases inorgánicas adecuadas para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO y Mg(OH)₂. Como bases orgánicas sean mencionadas, por ejemplo, urotropina, piridina, aminas secundarias y terciarias, así como complejos de "éteres de corona" de metales alcalinos.

Según la presente invención se obtienen polioles de alto peso molecular, hidroxialdehidos e hidroxicetonas (especialmente con 5 y con 6 átomos de carbono) sin obtener productos secundarios teñidos molestos, si la reacción se deja desarrollar hasta un contenido en formaldehido residual de un 0 - 1,5 % en peso y después se interrumpe por enfriamiento y/o desactivación del catalizador. Las mezclas de productos, así obtenidas, están esencialmente libres de formaldehido.

Mediante la forma de conducir la reacción según la presente invención y el co-catalizador, más arriba caracterizado con detalle, se dirige la reacción también en este caso sorprendentemente de manera se evite ampliamente

la indeseada reacción de "Cannizzaro" -reductora de la formación de hidroxialdehidos y -cetonas - del formaldehido consigo mismo (desproporciónación en metanol y ácido fórmico) y no se presenten reacciones de amarronamiento.

5 Como indica el análisis cromatografico de gas de los productos de reacción hidrogenados y sililados se forman en la variante de procedimiento, preferente según la presente invención, arriba mencionada, en la que la reacción se efectúa hasta un contenido de formaldehido residual
10 de un 0-1,5 % en peso, aproximadamente un 45 % en peso de alcoholes hexavalentes, 25 % en peso de alcoholes pentavalentes y aproximadamente un 20 % en peso de alcoholes heptavalentes y polivalentes superiores. Por el contrario juntos solo se obtienen aproximadamente un 10 % de alcoholes 2, 3 y 4-valentes (véase el ejemplo 1). En los procedimientos conocidos
15 por el estado de la técnica, tal y como se describen por ejemplo en la patente US 2 224 910, ascienden estas proporciones de bajo peso molecular por el contrario a más de un 60%.

20 Como fuente de carbohidratos, por ejemplo, para la alimentación de microorganismos entran preferentemente en consideración los hidroxialdehidos e hidroxicetonas con 6 ó con 5 átomos de carbono. Por esta razón es especialmente ventajoso el empleo de la mezcla de hidroxialdehido e
25 hidroxicetona, tal y como se forma en el procedimiento de la presente invención, en comparación con las mezclas que

se obtienen según el actual estado de la técnica, como sus
tituto de los carbohidratos naturales.

5 Para los fines de empleo industriales, descritos
al principio, de los alcoholes polivalentes se desea frecuen-
temente asimismo una mayor funcionalidad hidroxilo, tal y
como se puede alcanzar en las mezclas del procedimiento de
la presente invención.

10 El procedimiento de la presente invención no
está sin embargo limitado a la obtención de mezclas de hi-
droxialdehidos o bien hidroxicetonas y alcoholes polivalen-
tes con contenido principal en compuestos de mayor funcio-
nalidad. La distribución de los productos se puede variar,
como ya se ha indicado, según la presente invención, llevan-
do la reacción de condensación hasta un contenido en formal
15 dehido residual determinado e interrumpiéndole entonces por
enfriamiento. Si, por ejemplo, la reacción de condensación
se efectúa solo hasta que en la solución se encuentre aún
un 8 % en peso de formaldehido libre y después se enfría
la mezcla de reacción, entonces la mezcla de productos que
20 se forma prácticamente no contiene ningún compuesto con 6
ó más átomos de carbono. Por el contrario, la proporción
en compuestos, que después de la reducción tienen 2 grupos
hidroxilo, ha subido a un 16 %, la proporción en compuestos
con 3 grupos hidroxilo en la forma reducida a un 20 % y la
25 proporción en compuestos con 4 grupos hidroxilo (forma re-
ducida) a un 30 % (véase ejemplo 2).

De esta manera se pueden obtener, según la presente invención, las más diversas distribuciones de productos conduciendo la autocondensación del formaldehído hasta contenidos en formaldehído residuales entre un 8 % y 1,5 %.

5 Se puede preparar así cualquier distribución de productos deseada que sea necesaria para un terreno de aplicación determinado.

La reacción de condensación según la presente invención se puede realizar en forma especialmente ventajosa en una cascada de calderas provistas de agitador. Mediante variación del tiempo de residencia en las distintas calderas de agitación se puede ajustar exactamente en esta variante del procedimiento el contenido de formaldehído residual.

10 La distribución de los productos de la mezcla de reacción y la funcionalidad hidroxilo media de la mezcla de alcoholes polivalentes, obtenible de ésta por reducción, se puede variar de esta manera entre amplios límites y es reproducible.

15

En forma similarmente ventajosa se logra la obtención, según la presente invención, de una mezcla de compuestos conteniendo grupos hidroxilo en un tubo reactor accionado en forma continua. Para mantener un valor pH deseado en todo el volumen de reacción se agrega en varios lugares del tubo en forma continua base inorgánica u orgánica en la cantidad necesaria. También en este caso es posible, mediante variación de los tiempos de flujo, variar entre amplios

20

25

límites la distribución de los productos y la funcionalidad hidroxilo de los alcoholes polivalentes resultantes. Naturalmente también en esta variante del procedimiento es posible obtener mezclas, conteniendo principalmente compuestos de alto peso molecular, libres de productos secundarios teñidos.

Las mezclas con proporciones predominantes de productos de alto peso molecular se obtienen también tratando ulteriormente las mezclas que contienen hidroxialdehído e hidroxicetona, que contienen principalmente proporciones de bajo peso molecular, con formaldehído en exceso y en presencia de una base inorgánica u orgánica a un pH de 9 a 13, preferentemente 10 a 11, durante unos 10 minutos hasta 12 horas a 10 - 100°C, preferentemente a 30 - 60°C. De esta manera no solo se transforman los compuestos de bajo peso molecular por una aldoreacción alcalinamente catalizada en compuestos de alto peso molecular, sino también por metilólización en el átomo de carbono adyacente al grupo carbonilo, en escala incrementada, hidroxialdehídos ramificados e hidroxicetonas. Estas hidroxicetonas e hidroxialdehídos ramificados tienen, en comparación con los de cadena recta, considerablemente más grupos hidroxilo primarios. La reactividad de estas mezclas con respecto a los reactantes reactivos a los grupos hidroxilo se ha elevado de esta manera en forma considerable, lo que para algunas finalidades es ventajoso. Así, por ejemplo, en la reacción

de los compuestos obtenidos según la presente invención con isocianatos orgánicos se forman, debido a la presencia de grupos OH primarios, los uretanos con rapidez considerablemente mayor a como es esto el caso con alcoholes normales, de cadena recta, polivalentes, conteniendo grupos OH secundarios.

De los hidroxialdehidos e hidroxicetonas que se forman en el procedimiento de la presente invención se pueden obtener, en caso dado, según procedimientos en si conocidos, por reducción en forma sencilla. alcoholes polivalentes. Así se logra, por ejemplo, la reducción directamente de la solución acuosa obtenida ya a temperatura ambiente con hidruro de sodio-boro; pero también se puede realizar, por ejemplo, por vía electrolítica. También es posible la hidrogenación catalítica con hidrógeno. Para ello se pueden emplear en principio todos los procedimientos que para la reducción de azúcares a alcoholes de azúcar pertenecen al actual estado de la técnica. Especialmente favorable es la hidrogenación con níquel Raney en cantidades de un 5-20 % en peso, referido a la mezcla de hidroxialdehido e hidroxicetona reductora, a presiones de hidrógeno de 50 - 200 kg/cm² y temperaturas de 20 - 200°C, pero con un resultado similar de bueno se pueden emplear también catalizadores que contengan níquel, cobalto, cobre, platino, rodio ó paladio sobre soportes inertes.

Mediante la conducción de la reacción según la

presente invención se logra que prácticamente no se formen productos de descomposición que perjudiquen la hidrogenación. En especial no se forman compuestos conteniendo carboxilo, tales como ácido láctico y ácidos del azúcar, que reducirían la actividad de los catalizadores de la hidrogenación lábiles al ácido. Por lo tanto es posible emplear los catalizadores de hidrogenación, sin pérdida de actividad, varias veces en la hidrogenación de las mezclas obtenidas según la presente invención de hidroxialdehidos, hidroxicetonas y alcoholes polivalentes.

Como descrito, el procedimiento de la presente invención se puede conducir mediante control adecuado del pH de manera que una gran parte de los hidroxialdehidos e hidroxicetonas formados in situ sean reducidos por el formaldehido existente en la mezcla de reacción a alcoholes polivalentes. Sin embargo, también es posible reducir los hidroxialdehidos y -cetonas (que en una forma de ejecución algo variada de la conducción preferente del pH, formados en mayor grado) ulteriormente con formaldehido. Para ello se mezcla la solución de reacción con formaldehido en exceso y una base inorgánica y se agita durante 30 minutos hasta 12 horas a 10 - 100°C, preferentemente 30 - 60°C, bajo mantenimiento de un valor pH de 9 a 13, preferentemente de 10 a 11. Aquí es posible reducir no solo la función carbonilo sino al mismo tiempo, como mas arriba se ha indicado, sintetizar productos de alto peso molecular y

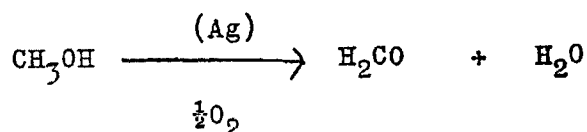
ramificados. Bases inorgánicas preferentes, que aceleran la reacción de Cannizzaro cruzada, son hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de bario y de calcio, así como los complejos de "éter de corona" de átomos alcalinos.

La reducción se puede acelerar más aún mediante co-catalizadores. En relación con esto tienen preferencia los oxalatos de metales de transición, especialmente los oxalatos de níquel cobalto, hierro, cadmio, zinc, cromo y manganeso, así como los metales de transición en forma elemental, por ejemplo, níquel, cobalto, hierro, cobre, cadmio, zinc, cromo y manganeso. Tienen especial preferencia el níquel activado, que se emplea en forma del así llamado níquel Raney, y el zinc elemental en forma de polvo.

Como ulteriores co-catalizadores para la reducción mediante formaldehído entran en consideración las amidas de ácidos orgánicos, tales como formamida, dimetilformamida y acetamida, así como las sales de tetraalquilammonio, especialmente el cloruro tetrametilamónico y el cloruro tetraetilamónico.

Puede ser de especial ventaja económica efectuar el procedimiento de la presente invención directamente a continuación de la producción de formaldehído y aprovechar la reserva térmica existente del vapor de formaldehído. Un procedimiento industrialmente usual para la obtención de

formaldehido trabaja, por ejemplo, según la siguiente ecuación de reacción:



5 donde los productos de reacción, por la reacción exotérmica, se calientan tanto que se obtienen en forma gaseosa.

Resumiendo se puede apreciar que el procedimiento de la presente invención, en comparación con los procedimientos del actual estado de la técnica ofrece las siguientes ventajas esenciales:

10 1. El procedimiento suministra mezclas de hidroxialdehidos, hidroxicetonas y alcoholes polivalentes, donde la proporción de los alcoholes polivalentes (formados por reacción de Cannizzaro cruzada) asciende a un 30 - 75 % en peso, sin productos de descomposición molestos. La hidrogenación o reducción de estas mezclas es especialmente económica y sencilla; ya solo relativamente pocos grupos carboxilo se transforman en funciones hidroxilo.

20 2. El procedimiento de la presente invención suministra mezclas de polioles, hidroxialdehidos e hidroxicetonas con distinta funcionalidad OH, cuya distribución se puede variar en forma dirigida según la finalidad de empleo. En especial se pueden obtener mezclas que contienen más de un 90 % en peso de compuestos con más de 4 átomos de carbo-

no. También la alta reproducibilidad de la distribución de los productos representa una ventaja esencial en comparación con los procedimientos del actual estado de la técnica.

5 3. En el procedimiento de la presente invención se obtienen productos incoloros que sin ulterior limpieza se pueden hidrogenar directamente o se pueden emplear para los demás fines de aplicación indicados mas adelante. No es necesaria una elaboración destilativa de las mezclas de
10 productos.

 4. El procedimiento de la presente invención resulta especialmente económico en comparación con los procedimientos del actual estado de la técnica. Debido al empleo de soluciones de formaldehído altamente concentradas se
15 evitan gastos de energía adicionales para la evaporación del disolvente. Como en el procedimiento de la presente invención prácticamente no se presenta ninguna reacción secundaria molesta se logran rendimientos de un 95 - 98 %, referido al formaldehído empleado.

20 El procedimiento de la presente invención se desarrolla, en comparación con los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica, en forma extraordinariamente rápida y permite por lo tanto altos rendimientos en volumen-tiempo.

25 5. Los catalizadores conteniendo plomo, que se emplean en el procedimiento de la presente invención, se pue-

den volver a utilizar después de su aplicación, directamente o después de una simple elaboración, no obteniéndose por lo tanto residuos conteniendo plomo ecológicamente perjudiciales.

5 Las mezclas según la presente invención de hidroxialdehidos e hidroxicetonas, ó bien los alcoholes polivalentes formados de ellas por reacción de Cannizzaro cruzada, son valiosos productos de partida para un gran número de productos interesantes en la técnica de aplicación.

10

 Por ejemplo, los compuestos polihidroxílicos obtenidas por reducción son muy bien adecuados como agentes prolongadores de cadena ó bien reticuladores en la obtención de materiales sintéticos de poliuretanos a partir de poliisocianatos, compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular así como, en caso dado, compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular, ulteriores agentes prolongadores de cadena, agentes de propulsión, catalizadores y otros aditivos en si conocidos. Como poliisocianatos entran en relación con ésto en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arelifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-

15

20

25

1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 5 hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'-y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'-10 y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y 15 p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos, según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601 (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describen en la 20 patente alemana 1.092.007 (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan 25

grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 ó en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 (patentes US 3.124.605 y 3.201.372 así como en la patente británica 889.050), los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1-231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385 y los poliisocianatos que contienen restos de ácido graso polímero según la patente US 3.455.883.

Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"),
5 polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto") y los poliisocianatos que contienen grupos carbodimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianato, grupos úrea o grupos biuret
10 ("poliisocianatos modificados").

Compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular adecuados, especialmente aquellos del peso molecular 800 hasta 10000, preferentemente 1000 hasta 6000 son, por ejemplo, los poliésteres que contienen como mínimo dos,
15 por regla general dos hasta 8, preferentemente, sin embargo, 2 hasta 4 grupos hidroxilo, poliésteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliéster-amidas tal y como se conocen para la fabricación de poliuretanos homogéneos y celulares.

20 Los poliésteres, que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes.
25 En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pue-

den emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos ó los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores ó sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o estar insaturados.

Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahydroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico; anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entrán en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,

polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en si conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 176 358 y 1 064 938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliésteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a los grupos OH

existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo, en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según el co-componente se trata aquí, en los productos, de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración los compuestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioetoxi-difenildimetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos, que llevan grupos hidroxilo, entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenil-

carbonato o fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, preferentemente los condensados lineales.

También se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano ó úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como ácido de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención son, por ejemplo, los descritos en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, Tomo I, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y Tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch, Tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Naturalmente se pueden emplear las mezclas de los compuestos arriba mencionados con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un

peso molecular de 800 - 10.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

5 Como componentes de partida a emplear en caso dado según la presente invención entran también en conside-
ración los compuestos con como mínimo dos átomos de hidró-
geno reactivos con respecto a los isocianatos, de un peso
molecular de 32 - 400. También en este caso se entienden
entre estos los compuestos que llevan grupos hidroxilo, y/o
10 grupos amino, y/o grupos tiol, y/o grupos carboxilo, prefe-
rentemente los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o
grupos amino, que sirven como agentes prolongadores de
cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos presen-
tan por regla general 2 hasta 8 átomos de hidrógeno reac-
tivos respecto al isocianato, preferentemente 2 ó 3 átomos
15 de hidrógeno reactivos.

Como ejemplos de tales compuestos sean menciona-
dos: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilen-
glicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6),
octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ci-
20 clohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilol-
propano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritri-
ta, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilen-
glicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles con un peso
molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles
25 con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibu-
tilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-dih-

droxidifenilpropano, di-hidroximetil-hidroquinona, etanol-
amina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, eti-
lendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-aminopropano, ácido
4-hidroxi- ó -aminoftálico, ácido succínico, ácido adípico,
5 hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4'-diaminodifenilmetano,
toluilendiamina, metilen-bis-cloroanilina, metilen-bis-an-
tranilato, diaminobenzoato y las clorofenilendiaminas isó-
meras.

10 También en este caso se pueden emplear mezclas
de distintos compuestos con como mínimo dos átomos de hi-
drógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un
peso molecular de 32 - 400.

15 Según la presente invención se pueden emplear también
compuestos polihidroxílicos en los cuales están contenidos,
productos de poliadición ó bien policondensados de alto peso
molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales com-
puestos polihidroxílicos modificados se obtienen si se des-
arrollan reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones
entre poliisocianatos y compuestos aminofuncionales) ó bién
20 reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formalde-
hído y fenoles y/o aminas) directamente in situ en los com-
puestos que llevan grupos hidroxilo arriba mencionados.
Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las pu-
blicaciones alemanas DAS 1 168 075, 1 260 142, así como DOS
25 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796,

2 550 797, 2 550 833 y 2 550 862. Pero también es posible, según la patente US 3 896 413 ó bién la publicación alemana DOS 2 550 860, mezclar una dispersión polímera acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y retirar a continuación el agua de la mezcla.

Al emplear compuestos polihidroxílicos modificados de la clase arriba mencionada como componentes de partida en el procedimiento de poliadición de poliisocianato se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas considerablemente mejoradas.

La reacción exclusiva de los compuestos polihidroxílicos obtenibles según la presente invención (sin el empleo de otros componentes reactivos con respecto a los isocianatos) con poliisocianatos fuertemente elastificantes tales como, por ejemplo, poliisocianatos con estructura biuret (Publicación alemana DAS 1 543 178) conduce a recubrimientos y lacas duras, sólidas a la luz, resistentes a los arañazos y solidas a los disolventes.

Por propoxilación y/o oxietilación de los polioles se pueden obtener además poliéter-alcoholes de alta funcionalidad que en márgenes altos de OH se emplean para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano celulares duros o bien semiduros, y con índices OH bajos, como productos de partida para materiales espumados de poliuretano altamente elásticos.

Por reacción de las mezclas obtenidas según la presente invención de alcoholes polivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes de la clase arriba mencionada, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetra- y hexahidroftálico, ácido adípico ó ácido maléico, según los procedimientos usuales de la condensación de poliésteres, tal y como se describen, por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Tomo XIV, 12, pag. 40, se pueden sintetizar poliésteres fuertemente reticulados que, como aditivos a las resinas alquídicas, mejoran su dureza. Los poliésteres que contienen grupos hidroxilo, que se sintetizan de los compuestos hidroxílicos obtenidos según la presente invención, se pueden emplear naturalmente asimismo como componentes de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

Los alcoholes polivalentes obtenidos según la presente invención, así como los hidroxialdehidos y hidroxicetonas, se pueden hacer reaccionar también muy fácilmente con ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga, tales como ácido caprílico, ácido caprínico, ácido laurínico, ácido miristínico, ácido palmitínico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linólico, ácido araquidónico ó ácido behénico, así como sus derivados, tales como, por ejemplo, los ésteres de metilo o de etilo, ó también los anhídridos o bien anhídridos mixtos, a ésteres conteniendo grupos hidroxílicos. Estos representan, al igual que los pro-

5 ductos de oxetilación de los polioles, o también los productos de reacción de los compuestos polihidroxílicos, obtenibles según la presente invención con monoisocianatos de cadena larga, tales como isocianato de n-octilo, de n-decilo, de n-docedilo, de miristilo, de cetilo o de estearilo a ésteres de ácido carbamídico (véase por ejemplo, K. Lindner, Tenside, tomo III, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1964, pág. 2336), unos compuestos ten-
10 sioactivos, no ionógenos, que se pueden emplear como valiosos emulsionantes, agentes de reticulación o plastificantes. Los compuestos de la presente invención se pueden emplear también como retenedores de la humedad en productos cosméticos y materiales sintéticos. Asimismo pueden servir, sin embargo, por ejemplo, como agentes contra la
15 congelación.

Asimismo es posible su empleo como sustrato conteniendo hidratos de carbono en caldos de cultivo para microorganismos. Para esto se han acreditado especialmente aquellos productos del procedimiento que se componen principalmente de hidroxialdehidos e hidroxicetonas conteniendo
20 5 y 6 átomos de carbono.

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención.

Si no se indica otra cosa, los valores numerales se han de entender como partes en peso ó porcientos en peso.
25 so.

Ejemplo 1

30.000 partes de una solución acuosa al 37 % de formaldehído (370 moles de formaldehído) se calientan a 70 - 90°C. A esta temperatura se agregan 150 partes (0,4 moles) de acetato de plomo(II) y 810 partes de una solución acuosa al 37 % de una mezcla de co-catalizador que, como más abajo descrito, se obtiene por condensación de formaldehído análogo a la patente alemana 884 794 (con la conducción del pH según la presente invención) y en el que la proporción molar de los compuestos con 3 átomos de carbono y de los compuestos con 4 átomos de carbono es de 0,75, la proporción molar de los compuestos con 4 átomos de carbono y de los compuestos con 5 átomos de carbono es de 0,23 y la proporción molar de los compuestos de 5 átomos de carbono y los compuestos con 6 átomos de carbono de 0,67. La mezcla se sigue calentando entonces a 90 - 95°C. Después de alcanzar esta temperatura se retira la calefacción. Durante los siguientes 5 minutos se ajusta un valor pH de la solución de 6,5 mediante adición de unas 2000 partes de solución al 10 % de hidróxido potásico. En el transcurso de la reacción exotérmica, que se inicia inmediatamente, sube la temperatura de reacción a 98 - 99°C y la mezcla de reacción comienza a hervir. Mediante goteo continuo de solución de KOH se mantiene el valor pH en 6,5 hasta que se haya alcanzado una transformación de un 30 % (el contenido de formaldehído de la solución de reacción es de un 23,6 %).

Después se para por lo pronto la alimentación de KOH.

Baja entonces lentamente el valor pH de la mezcla.

Después de haberse alcanzado un pH de 5,7 se mantiene

la mezcla de reacción ligeramente hirviendo mediante goteg-

5 do de otras 700 partes de solución al 10 % de hidróxido

potásico en este pH. Después de 20 minutos ha bajado el

contenido en formaldehído a un 16 %, después de 25 minutos

a un 13 % y después de 30 minutos a un 8 %. Después de otros

10 minutos contiene la mezcla de reacción solo un 1,3 %

de formaldehído. La reacción se interrumpe entonces por

enfriamiento. Después de haber bajado la temperatura de la

mezcla de reacción a 90°C se agregan 50 partes de carbón

activo. A 65°C se le agregan a la precipitación de iones

de plomo 100 partes de carbonato potásico. Después de se-

15 parar por filtración el carbonato de plomo precipitado y

el carbón activo se obtiene una solución clara incolora

de la que por concentración en vacío a la trompa de agua

a 40°C se obtienen 11.713 partes de una mezcla incolora,

conteniendo un 9,8 % de agua, viscosa, de alcoholes poli-

20 valentes, hidroxialdehídos e hidroxicetonas. Por reducción

electroquímica o hidrogenación catalítica (vease el ejem-

plo 10) se obtiene de esto una mezcla de alcoholes poliva-

lentes. El análisis cromatográfico de gas de los polialco-

holes sililados da la siguiente distribución de los compo-

25 nentes:

Alcoholes divalentes 0,2 % en peso

	alcoholes trivalentes	2,6 % en peso
	alcoholes tetravalentes	4,6 % en peso
	alcoholes pentavalentes	24,8 % en peso
	alcoholes hexavalentes	44,5 % en peso
5	alcoholes heptavalentes y	
	alcoholes superiores	23,5 % en peso.

Obtención del co-catalizador

3000 partes de una solución acuosa al 37 % (37 moles de formaldehído) se calientan a 70 - 90°C. A esta temperatura se agregan 30 partes (0,08 moles) de acetato de plomo(II). La mezcla se sigue calentando entonces a 100°C y a esta temperatura se ajusta, mediante goteado de una suspensión al 15 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a un valor pH de 6,7. Después de 6 horas ha bajado el contenido en formaldehído a un valor del 20 % y se para la alimentación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El pH de la mezcla de reacción baja entonces lentamente. Después de haber alcanzado un pH de 5,7 se mantiene la mezcla, mediante adición de mas suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a este valor. Después de otras 7,5 horas se ha alcanzado un valor de formaldehído residual de un 0,5 % y la mezcla de reacción se enfría. Se obtiene una solución aproximadamente al 37 % de una mezcla de co-catalizador, compuesta de hidroxialdehídos e hidroxicetonas, en la que la proporción molar de los compuestos con 3 átomos de carbono y de los compuestos con 4 átomos de carbono es de 0,75, la proporción molar

de los compuestos con 4 átomos de carbono y de los compuestos con 5 átomos de carbono de 0,23 y la proporción molar de los compuestos de 5 átomos de carbono y de los compuestos de 6 átomos de carbono de 0,67. La solución se puede emplear directamente como co-catalizador.

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra como mediante una interrupción prematura de la condensación de formaldehído (aproximadamente un 8 % en peso de contenido de formaldehído residual) se puede variar la distribución de los productos en la mezcla de poliol que se forma.

30.000 partes (370 moles) de una solución acuosa al 37 % de formaldehído se mezclan, como descrito en el ejemplo 1, con 150 partes (0,4 moles) de acetato de plomo(II) y 810 partes de una solución acuosa al 37 % de la mezcla descrita en el ejemplo 1, que sirve como co-catalizador, de hidroxialdehídos y hidroxicetonas y alcoholes polivalentes y, según el modo de trabajo del ejemplo 1, se condensa a una mezcla de compuestos polihídroxílicos. Después de haber bajado el contenido en formaldehído a un 8 % (30 minutos después de la adición de la solución de hidróxido potásico) se interrumpe la reacción mediante enfriamiento. Por precipitación con carbonato potásico se libera la solución del plomo. La solución clara, incolora después de la filtración se hidrogena y elabora como descrito en el ejemplo 10. El

análisis cromatográfico de gas de la mezcla de polialcohol, así obtenida, da la siguiente distribución de los componentes:

5	Alcoholes divalentes:	16,8 % en peso
	alcoholes trivalentes:	21,0 % en peso
	alcoholes tetraivalentes:	29,9 % en peso
	alcoholes pentavalentes :	25,1 % en peso
	alcoholes hexavalentes:	7,2 % en peso
	alcoholes heptavalentes:	0,0 % en peso

10 Ejemplo 3

7000 partes de una solución acuosa al 37 % de formaldehído (86 moles de formaldehído) se calientan a 70 - 90°C. A esta temperatura se agregan 25 partes de óxido de plomo(II) (aprox. 0,1 mol) y 190 partes de una solución al 15 37 % de una mezcla que sirve como co-catalizador de hidroxialdehídos, hidroxicetonas y alcoholes polivalentes que, como descrito en el ejemplo 1, por autocondensación de formaldehído se obtuvo según la patente alemana 884 794, y en la que la proporción molar de los compuestos con 3 átomos 20 de carbono y los compuestos con 4 átomos de carbono es de 0,56, la proporción molar de los compuestos con 4 átomos de carbono y los compuestos con 5 átomos de carbono es de 0,52 y la proporción molar de los compuestos con 5 átomos de carbono y los compuestos con 6 átomos de carbono es de 25 1,34. Sube así el valor pH de la solución de 3,8 a 6,9.

Después de algunos minutos se disuelve el óxido de plomo en la mezcla de reacción y se obtiene una solución homogénea y clara. La reacción se continúa como indicado en el ejemplo 1 y a un contenido de formaldehído residual de un 7,8 % en peso se interrumpe por enfriamiento. Por precipitación con carbonato potásico se libera la solución del plomo. La solución incolora, clara, obtenida después de filtrar se hidrogena y elabora como descrito en el ejemplo 10. El análisis cromatográfico de gas de la mezcla de polialcohol, así obtenido, da la siguiente distribución de componentes:

Alcoholes divalentes:	17,5 % en peso
alcoholes trivalentes:	24,9 % en peso
alcoholes tetraivalentes:	31,4 % en peso
alcoholes pentavalentes:	14,3 % en peso
alcoholes hexavalentes:	1,9 % en peso

Ejemplo 4

7000 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído (86 moles de formaldehído) se calientan a 70°C. A esta temperatura se agregan 25,8 partes de carbonato de plomo básico (0,03 moles) y 190 partes de una solución al 37 % del co-catalizador del ejemplo 3. Después de 10 - 15 minutos se ha disuelto el carbonato de plomo básico y la mezcla de reacción se ha vuelto clara y homogénea. La mezcla de reacción se sigue reaccionando ahora según se indica

en el ejemplo 1. 45 minutos después de la adición de la solución de hidróxido potásico se ha alcanzado un contenido en formaldehído residual de un 0,5 % interrumpiéndose la reacción mediante enfriamiento.

5 Para retirar los componentes iónicos se conduce la mezcla de reacción a través de un intercambiador de cationes (resina de poliestireno conteniendo grupos ácido sulfónico) en forma de iones hidrógeno y a continuación a través de un intercambiador de aniones en forma de iones hidroxilo. Después de concentrar en vacío a la trompa de agua se obtienen 2520 partes de una mezcla incolora, viscosa, conteniendo un 6 % de agua, de hidroxialdehídos, hidroxicetonas y alcoholes polivalentes.

10

Ejemplo 5

15 Este ejemplo muestra el empleo de intercambiadores de iones, cargados con plomo, como catalizadores en la autocondensación de formaldehído.

A. Obtención del intercambiador de iones cargado de plomo

20 Por encima de 500 partes de un intercambiador de iones, conteniendo grupos ácido sulfónico, a base de poliestireno reticulado con divinilbenceno, con una capacidad de 1,9 mval/cc de resina esponjada, se conduce una solución acuosa de acetato de plomo(II) hasta que la concentración de plomo del eluado corresponda a la solución de

25 partida y el intercambiador de iones esté totalmente cargado

de iones de plomo. A continuación se lava con agua libre de iones hasta que en el eluado no se puedan demostrar más iones de plomo.

B. Procedimiento según la presente invención

5 3000 partes de una solución acuosa al 37 % de formaldehído (37 moles de formaldehído) se mezclan a 70°C con 40 partes en volumen de resina intercambiadora de iones húmeda que, como arriba descrito, se cargó con un total de 8,3 partes (0,04 moles) de plomo, y 81 partes de una
10 solución acuosa al 37 % del co-catalizador del ejemplo 1. La mezcla de reacción se sigue reaccionando como descrito en el ejemplo 1. Después de 45 minutos asciende el contenido en formaldehído de la solución solo a un 1,0 % y la mezcla de reacción se enfría. Después de la elaboración se
15 gún el ejemplo 1 se obtienen 1.160 partes de una mezcla viscosa, incolora de hidroxialdehídos, hidroxicetonas y alcoholes polivalentes con un contenido en agua de un 8,4 %,

20 Ejemplo 6

 405 partes de solución al 37 % de formaldehído (5 moles de formaldehído) se cargan según el ejemplo 5 con 24,9 partes de una polimetilenúrea cargada con un 0,4 % de iones de plomo (0,1 partes de plomo), modificada con
25 grupos ácidos, según la publicación alemana DOS 2 324 134. Después de 70 minutos ha bajado el contenido en formaldehído

do de la solución a un 0,5 % y la reacción se interrumpe por enfriamiento. La mezcla de reacción se desala conduciéndola a través de un intercambiador de cationes, en forma de iones hidrógeno, y a continuación a través de un intercambiador de aniones, en forma de iones hidroxilo, y se concentra en vacío a la trompa de agua a 40°C. Se obtienen 141 g de un producto incoloro, libre de sal, con un contenido en agua de 4,5 %, viscoso.

10

Ejemplo 7

3000 partes de solución al 37 % de formaldehído se hacen reaccionar conforme a la manera de trabajo del ejemplo 1 a una mezcla de alcoholes polivalentes e hidroxicetonas de la siguiente distribución de componentes:

15

Compuestos C ₂	0,5 % en peso
Compuestos C ₃	3,1 % en peso
Compuestos C ₄	6,2 % en peso
Compuestos C ₅	24,1 % en peso
Compuestos C ₆	44,9 % en peso
Compuestos C ₇	21,2 % en peso

20

La determinación de la proporción reducida de la mezcla de productos (determinación de azúcar con la solución de Fehling) da un valor de un 50,5 % de azúcar, calculado como glucosa, con un peso molecular de 180.

25

Conforme a la distribución de componentes arriba indicada se obtiene para la mezcla sintetizada en este ejemplo un

peso molecular medio de 165. Si se relaciona esta proporción reducida con este valor medio del peso molecular resulta que en la mezcla de productos se encuentra aproximadamente un 53,7 % de alcoholes polivalentes.

5 . Ejemplo 8

500 partes de solución acuosa al 30 % de formaldehído (5 moles de formaldehído) se calientan a 70 - 90°C y análogo al ejemplo 1 se hace reaccionar con acetato de plomo(II) y una solución del co-catalizador del ejemplo 1. El pH de la solución se ajusta mediante goteado de una solución al 50 % de hidróxido sódico a 7,0. 10 minutos después de comenzar el goteado se encuentran en la solución de reacción aún un 17 % en peso de formaldehído. Se para entonces la adición de la solución al 50 % de hidróxido sódico. Cae entonces lentamente el valor pH de la solución. Después de haberse alcanzado un pH de 5,7 se mantiene la mezcla de reacción mediante adición de reducidas cantidades de solución de hidróxido sódico al 50 % en este valor pH hasta que el contenido en formaldehído ascienda solo a un 0,5 % en peso. Después se interrumpe la reacción mediante enfriamiento y la mezcla de reacción se desala y elabora como indicado en el ejemplo 4. La determinación de las proporciones reductoras del producto resultante da 27,8 % de azúcar, calculado como glucosa, o bien 25,4 %, referido a un peso molecular medio de 165. La mezcla de

productos contiene, por lo tanto, aproximadamente un 75 % de alcoholes polivalentes.

Ejemplo 9

5 7000 g de la solución incolora y libre de plomo, obtenida según el ejemplo 1 de alcoholes polivalentes, hidroxialdehidos e hidroxicetonas se mezcla con 130 g de níquel Raney y a 200 kp/cm² de presión de hidrógeno se hidrogena primeramente a temperatura ambiente hasta que ya no se recoja mas hidrógeno. Después se eleva la
10 temperatura lentamente, en varias etapas, a 160°C y la hidrogenación se termina. Después de una duración total de la hidrogenación de 6 - 10 horas ésta ha terminado. Después de separar del catalizador por filtración se obtiene una solución clara, incolora, de la que por concentración en
15 vacío se obtienen 2230 g de una mezcla viscosa de alcoholes polivalentes. La mezcla es incolora, iactiva respecto a la solución de Fehling y estable al amarronamiento al hervir con alcalis.

Ejemplo 10

20 400 g de la mezcla de alcoholes polivalentes del ejemplo 9, que tiene la distribución de componentes indicada en el ejemplo 1, se deshidratan a 130°C en vacío a la trompa de agua. La mezcla libre de agua se mezcla con 1600 g de dimetilformamida y 562 g de estearinato de metilo.

A la mezcla se gotean a temperatura ambiente 70 g de una solución al 30 % de metilato sódico y la mezcla se agita a continuación a 95 - 100°C y 180 bar hasta que ya no se separe mas metanol por destilación.

5 Después de separar por destilación la dimetilformamida se obtiene una masa cerosa que mediante tratamiento con agua caliente se libera de la mezcla de polialcohol en exceso. La suspensión acuosa se exprime del agua en exceso y se seca en vacío. Se obtiene una masa cerosa, blanca, con
10 buenas propiedades tensioactivas.

Ejemplo 11

200 g de la mezcla de alcoholes polivalentes descrita en el ejemplo 9 se deshidratan según el ejemplo 10 y se mezclan con 0,5 g de trietilendiamina. La mezcla
15 se calienta a 100°C. A esta temperatura se gotean en el transcurso de 40 minutos 281 g de estearilisocianato y se sigue agitando la mezcla hasta que con ayuda de espectroscopia IR ya no se puede demostrar ningún isocianato más. Después de enfriar se obtiene un producto ceroso con buenas
20 propiedades tensioactivas.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle
25 en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de mezclas de compuestos polihidroxilicos de bajo peso molecular, asi como en caso dado hidroxialdehidos e hidroxicetonas, por condensación de formaldehido en presencia de compuestos de plomo divalente como catalizadores, asi como de co-catalizadores conteniendo una mezcla de hidroxialdehidos e hidroxicetonas, a una temperatura de reacción de 70 - 110°C, caracterizado porque soluciones acuosas de formalina, conteniendo un 20 - 65 % en peso de formaldehido, ó/y dispersiones de paraformaldehido se condensan en presencia de
- A) sales de plomo(II) solubles ó insolubles, o bién plomo divalente ligado a un soporte de alto peso molecular, y
- B) un co-catalizador, compuesto de una mezcla de hidroxialdehidos e hidroxicetonas, tal y como se forma en la condensación de formaldehido, que contiene como mínimo un 75 % en peso de compuestos C₃-C₆ y que se caracteriza por las siguientes proporciones molares:
- Compuestos con 3 átomos de carbono/compuestos con 4 átomos de carbono: 0,5 - 2,0
- Compuestos con 4 átomos de carbono/compuestos con 5 átomos de carbono: 0,2 - 2,0
- Compuestos con 5 átomos de carbono/compuestos con 6 átomos de carbono: 0,5 - 5,0,
- manteniéndose el valor pH de la solución de reacción median

26

te adición controlada de una base inorgánica u orgánica hasta una transformación de un 10 - 60 % a un valor de 6,0 - 7,0 y, a continuación a un valor de 4,0 - 6,0, la autocondensación del hidrato de formaldehído se interrumpe a un contenido de formaldehído residual en la mezcla de reacción de un 0 - 10 % en peso de formaldehído por enfriamiento y/o desactivación del catalizador que contiene plomo mediante ácidos, a continuación se retira el catalizador en forma en si conocida y los grupos aldehído y ceto, en caso dado existentes en el producto de reacción se reducen a grupos hidroxilo.

5

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores conteniendo plomo (II) se emplean intercambiadores de iones cargados con iones de plomo(II).

15

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación de formaldehído se efectúa en forma continua en una cascada de calderas provistas de agitadores.

20

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación del formaldehído se efectúa en forma continua en un tubo reactor.

