



ESPAÑA

Comunicación de acuerdo
con el artículo 17 de la Ley
de Patentes de 1974
de 29 de marzo de 1974
de la Oficina de Patentes.
Buenos Aires, Argentina.

NUMERO
468324
29 MAR. 1974

10 A1

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 27 14 104.4	30 de marzo de 1.977	Alemania.
P 27 21 093.1	11 de mayo de 1.977	Alemania,
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07H/C07C/H61K/C12B/C08K	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS POLI-HIDROXILICOS DE BAJO PESO MOLECULAR.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Edgar Möhring, Dr. Kuno Wagner, Dr. Hanns Peter Müller, Dr. Gottfried Schneider.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una mezcla de distintos hidroxialdehidos e hidroxicetonas, así como en caso dado alcoholes polivalentes, por autocondensación de formaldehido en compuestos polihidroxfílicos como medio de reacción.

Los compuestos polihidroxfílicos han alcanzado gran importancia industrial en los más distintos terrenos. Se emplean en gran escala industrial, por ejemplo, para la obtención de compuestos tensioactivos no iónicos, como agentes protectores contra la congelación, como agentes para mantener la humedad y plasticidad, así como compuestos de partida para materiales sintéticos, tales como por ejemplo resinas de poliéster u poliéter.

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

Teniendo en consideración la situación de la alimentación mundial parece tener sin embargo poco sentido el emplear sustancias naturales que se pueden utilizar como donadores de carbohidratos para los alimentos como materia prima para productos industriales. Debido a la escasez de las fuentes de petróleo se incrementan, por otra parte, constantemente los precios de los productos dependientes del petróleo. Además, no está asegurada a plazo largo la provisión de productos del petróleo. Por lo tanto es deseable hallar un procedimiento de obtención para compuestos polihidroxfílicos cuya base de materia prima sea independiente de los yacimientos de materials naturales y del petróleo.

Desde los trabajos de Butlerow y Loew (Ann. 120,

295 (1861) y J. pr. Chem 33, 321 (1886)) en el siglo pasado se conoce que en la autocondensación del hidrato de formaldehído (a continuación se habrá de entender bajo "autocondensación del formaldehído" siempre "autocondensación del hidrato de formaldehído") bajo la influencia de compuestos básicos, tales como por ejemplo hidróxido de calcio o hidróxido de plomo, se forman hidroxialdehídos e hidroxicetonas. Como el formaldehído se puede obtener a través del metanol de la antracita o del gas natural, esto sería en principio una vía independiente del petróleo para los compuestos que contienen grupos hidroxilo, de los cuales por reducción electrolítica o por hidrogenación catalítica, así como química, se pueden sintetizar alcoholes polivalentes.

A pesar de las muchas proposiciones para la síntesis de los compuestos polihidroxílicos por autocondensación de formaldehído, hasta la fecha, sin embargo, no se ha desarrollado ningún procedimiento industrialmente utilizable, ya que hasta ahora no se han logrado sintetizar mezclas de compuestos polihidroxílicos con funcionalidad hidroxilo definida y reproducible y baja viscosidad. En los procedimientos conocidos se obtienen, además, mezclas de hidroxialdehído e hidroxicetonas que solo se pueden hidrogenar muy difícilmente y con cantidades de catalizador muy grandes.

Debido al desproporcionamiento que se desarrolla simultáneamente del formaldehído a metanol y ácido fórmico, con los procedimientos hasta ahora conocidos en la mayoría de los casos se han logrado solo rendimientos moderados, por lo que la elaboración de las soluciones acuosas o bien acuoso/alcohólicas, que se forman, origina considerables gastos económicos.

Como es sabido, el desproporcionamiento de formal-

dehido en metanol y ácido fórmico es muy fuertemente catalizado por los compuestos básicos. Como comprobó Pfeil, *Chemische Berichte* 84. 229 (1951), depende la velocidad de reacción de ésta, así llamada "reacción de Cannizzaro" del cuadrado de la concentración de formaldehído, mientras la velocidad de reacción de la poliadición de formaldehído (enlace C-C) depende en forma lineal de la concentración de formaldehído (Pfeil y Schroth, *Chemische Berichte* 85, 303 (1952)). Según aumenta la concentración de formaldehído se desplaza por lo tanto la proporción cuantitativa de los compuestos polihidroxílicos deseados hacia el metanol y ácido fórmico en contra de los compuestos buscados. Por esta razón se propone en la mayoría de los procedimientos que pertenecen al estado de la técnica, realizar la condensación del formaldehído a hidroxialdehídos e hidroxicetonas en soluciones con reducidas concentraciones de formaldehído para mantener lo más baja posible la cantidad de los productos secundarios. Para la obtención de los hidroxialdehídos e hidroxicetonas formados es, sin embargo, necesario retirar de nuevo destilativamente el agua empleada como disolvente. Debido a la alta temperatura de evaporación del agua se presentan considerables gastos de energía. Los procedimientos para la condensación del formaldehído a partir de soluciones acuosas diluidas resultan por esta razón antieconómicas. Además, con tiempos de destilación largos se presentan en escala considerable reacciones de descomposición y descoloreamiento en los hidroxialdehídos e hidroxicetonas formadas.

Por esta razón es deseable efectuar la condensación del formaldehído a partir de soluciones de formalina concentradas comerciales o soluciones de formaldehído en los com-

puestos polihidroxílicos utilizables más adelante sin que se presenten reacciones secundarias perturbadoras.

5 En la patente alemana 822.385 se describe un procedimiento para la obtención de oxialdehidos alifáticos donde una solución al 40% de formalina se hace reaccionar con talio o hidróxido de talio. El procedimiento es, sin embargo, crítico debido a la toxicidad del talio, además, el hidróxido de talio es de difícil obtención. Adicionalmente los rendimien-
10 tos de este procedimiento, con un 70-80%, son relativamente reducidos.

Para evitar la reacción según Cannizzaro se ha propuesto también hacer reaccionar las soluciones de formaldehído en presencia de metanol, etanol u otros disolventes orgánicos polares con hidróxido de calcio o de plomo (patente
15 alemana 830.951, así como Gorr y Wagner, Biochemische Zeitschrift, 262, 361 (1933)).

Mediante la adición de disolventes orgánicos se reduce de nuevo, sin embargo, el contenido en formaldehído de la solución. Los gastos de energía adicionalmente necesarios para la evaporación del disolvente agregado durante la
20 elaboración de los hidroxialdehidos y -cetonas formados hacen que este procedimiento resulte antieconómico. Además, del formaldehído y de los alcoholes inferiores se forman semiacetales poco estables que durante la condensación se descomponen
25 bajo liberación espontánea de los alcoholes. En el transcurso de las reacciones de condensación que se realizan a temperaturas de reacción superiores al punto de ebullición del alcohol correspondiente se presentan, por esta razón, fuertes retrasos en la ebullición, especialmente al tratarse de cantidades
30 grandes, por lo que los procedimientos de condensación bajo es-

tas condiciones no se pueden realizar industrialmente exentos de peligro.

5 En la patente alemana 884.794 se describe un procedimiento para la obtención de compuestos oxi-oxo donde soluciones acuosas de formaldehído hasta un 30% se hacen reaccionar con óxido de plomo o azúcar de plomo y bases inorgánicas a compuestos azúcarosos, reductores de la solución de Fehling' en frío. En este procedimiento es sin embargo necesario calentar la solución de formaldehído durante 7 hasta 8 horas. Los resultados por volúmen-tiempo, así logrados, no son por esta razón satisfactorios. Además, tampoco satisfacen en forma alguna los rendimientos relativamente malos (aproximadamente un 80%, referido al formaldehído empleado).

15 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 compuestos capacitados para la formación de endiol, tales como glucosa, ácido ascórbico, fructosa, benzoina, glicolaldehído, eritrosa, reductosa, azúcar invertido o productos de condensación del formaldehído. En este procedimiento, si bien se obtiene una mezcla de hidroxialdehídos e hidroxicetonas de soluciones de formaldehído de concentración mayor sin la adición de disolventes orgánicos, se han de tener sin embargo en consideración varias desventajas. Así, si la reacción se desarrolla bajo valores pH bajos, se obtienen ante todo mezclas de hidroxialdehído e hidroxicetonas con funcionalidad hidroxilo

20

25

30 baja. Además, con valores pH bajos se logran unas velocidades

de reacción moderadas, por lo que los rendimientos volúmen -
tiempo de esta variante de procedimiento no satisfacen. Para
evitar estas desventajas se recomienda en la patente citada
iniciar la condensación de formaldehído con valores pH bajos
5 y terminar entonces con valores pH más altos. Con valores pH
 ≥ 7 transcurre la autocondensación de formaldehído, catalizada
por plomo, sin embargo tan rápidamente, en forma espontánea e
incontrolada que, según esta variante de procedimiento no es
posible obtener mezclas de hidroxialdehídos e hidroxicetonas
10 con distribución de los componentes reproducibles, ya que los
tiempos y condiciones de reacción no se pueden controlar con
exactitud. Además es conocido que los hidroxialdehídos, hidro-
xicetonas y monosacáridos en medio alcalino y a temperatura
más elevada se descomponen a compuestos que contienen en parte
15 grupos carboxilo coloreados de oscuro.

Estas reacciones de descomposición se presen-
tan especialmente en el procedimiento propuesto como preferen-
te en la patente US 2.224.910, ante todo después de haberse
reaccionado la cantidad principal del formaldehído. Las mez-
20 clas de hidroxialdehído e hidroxicetona que se han obtenido
según el procedimiento de la patente US 2.224.910 contienen por
lo tanto productos de descomposición con grupos ácidos, están
coloreados de marrón y no se pueden obtener en forma reproduci-
ble. La hidrogenación de estas mezclas, además, solo se logra
25 con cantidades antieconómicamente altas de catalizador de ni-
quel Raney. Así, para la hidrogenación de una cantidad de mez-
cla de hidroxialdehído e hidroxicetona equivalente a 100 g de
formaldehído se necesitan 30 g de níquel Raney.

Las mezclas de producto que se han obtenido se-
30 gún los procedimientos acabados de describir se han de elaborar

en todos los casos destilativamente para su purificación y obtención de compuestos de hidroxilo con bajo peso molecular. Sin embargo, sería deseable ahorrarse la elaboración destilativa de la mezcla que origina gastos de energía y aparatos adicionales y obtener las mezclas de producto de manera que se puedan seguir empleando directamente después de eliminar el agua de la solución sin destilación adicional. Tales mezclas de reacción incoloras, ampliamente libres de productos secundarios, no se pueden lograr, sin embargo, según los procedimientos de la actual estado de la técnica.

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 ampliamente libres de productos de descomposición, que en forma sencilla se pueden hidrogenar con reducidas cantidades de catalizadores de hidrogenación a alcoholes polivalentes, ó que se puedan seguir empleando directamente como producto de partida para la obtención de los materiales sintéticos de poliuretano. Las mezclas de compuestos polihidroxílicos obtenidas deberan ser incoloras y tener una viscosidad lo más baja posible y no precisar de ninguna ulterior purificación.

Asímismo era cometido de la presente invención regular la autocondensación de formaldehido de manera que la distribución de los productos en las mezclas que se forman de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular se pudieran variar según el deseo de aplicación y ésto en forma reproducible.

Sorprendentemente y de manera totalmente inesperada se ha descubierto ahora que se pueden obtener mezclas de hidroxialdehidos, hidroxicetonas y de alcoholes polivalentes

libres de grupos reductores ascendiendo la proporción en alcoholes polivalentes (formados por reacción cruzada según Cannizzaro) ventajosamente a un 30 - 75% en peso, con excelentes rendimientos volumen-tiempo, si la condensación del hidrato de formaldehído (preferentemente sin el empleo simultáneo de disolventes orgánicos) se desarrolla en presencia de

(1) compuestos solubles o insolubles de metales del grupo secundario 1 hasta 8, o del grupo principal 2 hasta 4 del sistema periódico de los elementos, preferentemente compuestos de plomo, estaño, calcio, bario, magnesio, cerio o torio que, en caso dado, pueden estar ligados a soportes de alto peso molecular, como catalizador,

(2) de uno o varios alcoholes mono ó, preferentemente polivalentes, de bajo peso molecular y/o compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular y, en caso dado

(3) compuestos capacitados para la formación de endiol como co-catalizador. Los compuestos polihidroxílicos empleados como medio de reacción no necesitan ventajosamente ser retirados aquí a continuación. Además, los productos formados no están coloreados ni tampoco presentan retrasos de ebullición.

La temperatura de reacción durante la condensación del formaldehído se encuentra por lo general entre 10 y 150°C, preferentemente entre 70 y 120°C, con especial preferencia entre 90 y 110°C, y el pH se regula preferentemente mediante adición controlada de una base, de manera que hasta una transformación de un 5 - 40%, preferentemente un 10 - 20%, se encuentre entre 5,5 y 9,0, preferentemente 6,5 y 8,5, y a continuación se gradúa, hasta terminar la reacción de condensación, a 4,0 - 8,5, preferentemente 5,5 - 7,5, de manera que

preferentemente se encuentre en 0,5 hasta 2, con especial preferencia 1 - 2 unidades más bajo que en la primera fase de la reacción.

5 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 hidroxialdehidos e hidroxicetonas por condensación de hidrato de formaldehido en presencia de un 0,01 hasta 10% en peso, referido al formaldehido, de compuestos metálicos como catalizador, así como de un 0 - 10% en peso, referido al formaldehido, de co-catalizadores a base de compuestos capacitados para la formación de endiol, que se caracteriza porque se condensan soluciones de formalina acuosas conteniendo un 20-65% en peso de formaldehido, y/o dispersiones de paraformaldehido, y/o gases de síntesis conteniendo formaldehido, a 10 una temperatura de reacción de 10 - 150°C, preferentemente 90 - 110°C, en presencia de

- 15 (I) un compuesto soluble o insoluble de un metal del primero al octavo grupo secundario o del segundo al cuarto grupo principal del sistema periódico de los elementos, en caso 20 dado ligado a soportes de alto peso molecular, y (II) más de un 10% en peso, referido al formaldehido, de uno o de varios alcoholes mono- o polivalentes, de bajo peso molecular y/o compuestos polihidroxílicos de alto peso 25 molecular

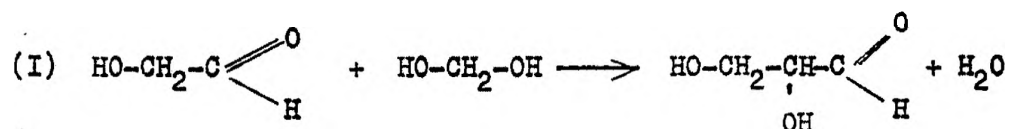
ajustándose preferentemente el pH de la solución de reacción mediante alimentación regulada de una o de varias bases inorgánicas y/o orgánicas hasta una transformación de un 5 - 40%, preferentemente un 10 - 20%, entre 5,5 y 9,0, preferentemente 30 6,5 hasta 8,5, y a continuación hasta terminar la reacción de

condensación, a 4,0 - 8,5, preferentemente 5,5 hasta 7,5, de manera que éste se encuentre preferentemente en 0,5 hasta 2,0 unidades más bajo que en la primera fase de reacción, después se interrumpe la reacción con un contenido residual de un 0 - 10% en peso, preferentemente 0,1 - 6,0% en peso de formaldehído desactivando el catalizador en forma en sí conocida, por ejemplo, por adición de ácido, y se retira preferentemente bien por reacciones de precipitación o por separación electroquímica catódica y, a continuación, los grupos aldehído y ceto en caso dado contenidos en el producto de reacción se reducen a grupos hidroxilo.

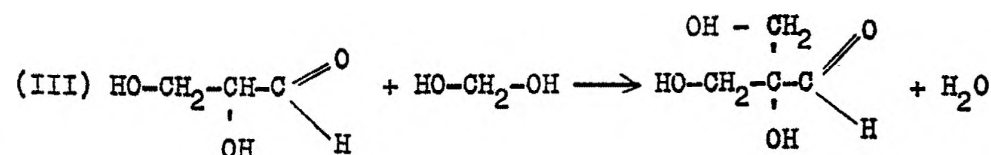
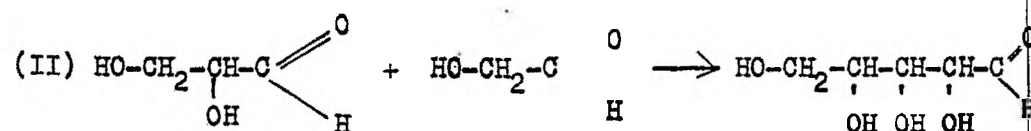
Ya es conocido reducir los hidroxialdehídos e hidroxicetonas con formaldehído. Así se logra, por ejemplo, la síntesis de la pentaeritrita a partir de acetaldehído y formaldehído, metilolando primeramente el acetaldehído a la pentaeritrosa y después reduciéndolo con formaldehído en exceso. Tales reacciones cruzadas de Cannizzaro, sin embargo, solo se pueden realizar en medio fuertemente alcalino. Era por lo tanto extraordinariamente sorprendente que en el nuevo procedimiento esta reducción se pudiese realizar con un rendimiento del 30 - 75% tanto en la zona pH débilmente alcalina, como también en la zona pH débilmente ácida. Ventajosamente se reduce de esta manera ya una gran parte de los grupos carbonilo con lo que se simplifica considerablemente la ulterior eliminación de los restantes grupos carbonilo por hidrogenación o reducción.

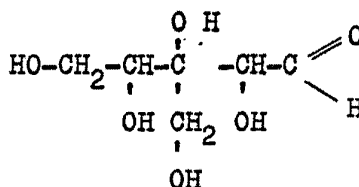
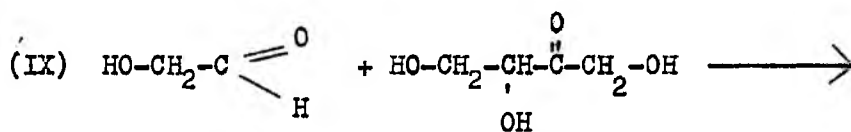
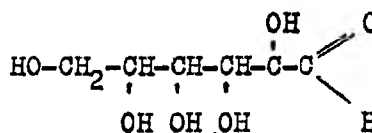
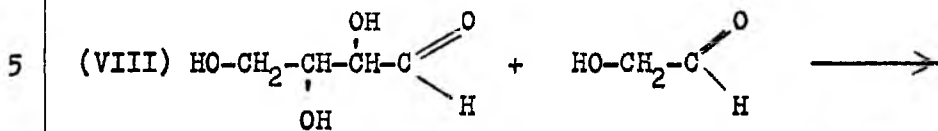
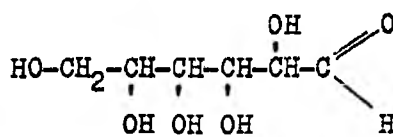
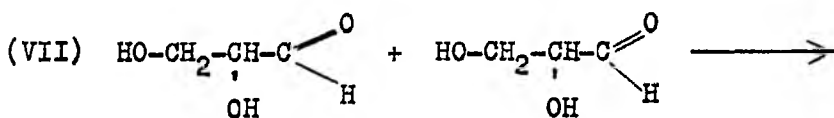
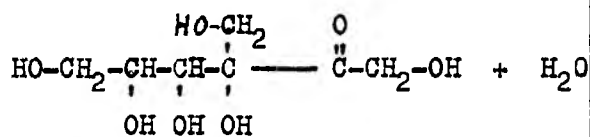
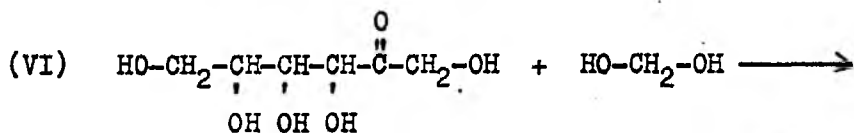
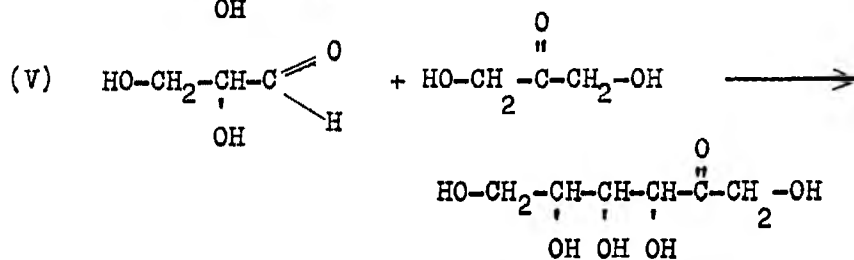
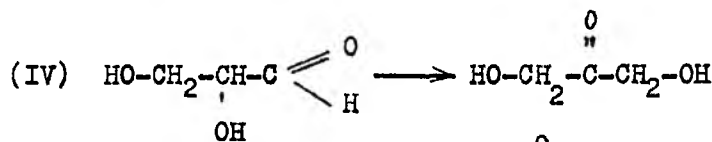
Asímismo es sorprendente que en la reacción según la presente invención se obtengan soluciones acuosas altamente concentradas de hidroxialdehídos e hidroxicetonas que sean claras o incoloras y no precisen de ninguna purificación, mientras que en el procedimiento del estado de la técnica, debido

a reacciones de descomposición, se forman productos secundarios molestos, muy coloreados, cuya eliminación no se logra o solo muy penosamente con un gran gasto adicional. Independientemente de esto estas soluciones fuertemente coloreadas según el actual estado de la técnica no se pueden hidrogenar, o solo muy penosamente en muy reducidos rendimientos a alcoholes polivalentes, mientras la hidrogenación catalítica de las mezclas de reacción de la presente invención, después de eliminar el catalizador que contiene plomo, se logra mediante simples reacciones de precipitación o separación electroquímica bajo condiciones benignas, tal y como se aplican en general para la hidrogenación catalítica de azúcares. En el procedimiento de la presente invención se forma primeramente en una etapa primaria de dos moléculas de formaldehído el glicolaldehído. Mediante ulterior adición de formaldehído se forma de éste el glicedilaldehído según el esquema siguiente:



En un gran número de reacciones subsiguientes, de las cuales solo se mencionan algunas a modo de ejemplo, se forman de éste las mezclas obtenibles según la presente invención de los hidroxialdehídos 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, variar por una parte la distribución del producto si la reacción se interrumpe con contenidos de formaldehído restante distintamente altos, pudiéndose por otra parte ajustar la distribución del producto tanto en la zona de los compuestos con 2 hasta 4 átomos de carbono, como también en la zona de 5 y más átomos de carbono en forma totalmente reproducible. Esto no era de esperar a base de gran número de las reacciones arriba mencionadas solo parcialmente, que se pueden desarrollar simultáneamente o una al lado de otra en el procedimiento de la presente invención.

La condensación del formaldehído se efectúa según una de las posibles variantes del procedimiento de la presente invención a partir de soluciones acuosas de formaldehído de concentración comercial (30 - 50% en peso de formaldehído) que están estabilizadas por metanol u otros agentes estabilizadores conocidos. Sin embargo también es posible emplear soluciones de formaldehído no estabilizadas que contienen parte del formaldehído sólido, polimerizado, y/o de 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. Asimismo es posible la condensación de soluciones de formaldehído de concentración aún mayor, que se pueden obtener por despolimerización de paraformaldehído o por concentración en vacío de soluciones de formaldehído de baja concentración. Así se pueden obtener, por ejemplo, hidroxialdehídos e hidroxicetonas en muy buenos rendimientos por conden-

sación de una solución al 65% de formaldehído que se ha obtenido por concentración en vacío de una solución al 37% de formaldehído. Naturalmente se puede aplicar el procedimiento de la presente invención también a soluciones de formaldehído menos concentradas, pero el empleo de estas soluciones de formaldehído de baja concentración es menos preferente desde el punto de vista económico debido a los gastos de energía adicionalmente necesarios para la evaporación del disolvente.

Como se explica con más detalle más abajo, el procedimiento de la presente invención permite ventajosamente también el empleo directo de gases de síntesis en bruto tal y como se obtienen en la producción industrial de formaldehído, como fuente de formaldehído, no siendo necesario el rodeo a través del paraformaldehído o soluciones de formalina.

La formación de hidroxialdehídos e hidroxicetonas en el procedimiento de la presente invención transcurre extraordinariamente rápida. Así, después de por ejemplo 15 minutos de duración de reacción se han reaccionado ya aproximadamente un 80% del formaldehído presentado y, después de 20 minutos, asciende el contenido de formaldehído de la solución solo aproximadamente a un 1 - 1,5%, lo que corresponde a una transformación de un 96-97%. Los rendimientos volumen-tiempo del procedimiento de la presente invención son por lo tanto claramente superiores a los de los procedimientos conocidos para la obtención de hidroxialdehídos e hidroxicetonas por autocondensación del formaldehído. En comparación con el procedimiento que se menciona, por ejemplo, en la patente alemana 884.794 el rendimiento volumen-tiempo se ha mejorado en el factor 25-50.

La autocondensación del formaldehído bajo formación de hidroxialdehídos e hidroxicetonas se fomenta según la

presente invención mediante compuestos hidroxclubles del plomo. Son estos, especialmente, el acetato de plomo (II), el formiato de plomo (II) y el nitrato de plomo (II). Como las soluciones de formaldehído comerciales generalmente tienen una reacción ligeramente ácida, también es posible emplear como catalizador compuestos de plomo insolubles en agua, tales como carbonato de plomo (II), óxido de plomo (II) e hidróxido de plomo (II) así como las sales de Pb (II) de ácido oxálico, fenol, tiofenol o ácido salicílico. Otros compuestos que entran en consideración como catalizadores son, por ejemplo, AgNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, CeCl_3 y $\text{Th}(\text{NO}_3)_3$. Según la presente invención se emplean aproximadamente un 0,01 hasta 10% en peso, preferentemente un 0,1 hasta 5% en peso de catalizador, referido al formaldehído empleado. Tienen preferencia, como ya se han mencionado, los compuestos del plomo divalente o también tetravalente.

Por lo general se eliminan en el procedimiento de la presente invención antes de la elaboración o bien hidrogenación de los productos de reacción, los iones de plomo (II) o precipitación con iones carbonato. Aquí es especialmente ventajoso y, por razones de la protección del medio ambiente, especialmente deseable que estas sales de plomo precipitadas se pueden emplear bien directamente o a través del acetato de nuevo como catalizadores. En el procedimiento de la presente invención se evitan, por lo tanto, los productos residuales ecológicamente incompatibles que se obtienen en los procedimientos del actual estado de la técnica. El procedimiento es por lo tanto, teniendo en consideración la conducción encircuito del catalizador que contiene plomo, superior a los procedimientos del actual estado de la técnica por razones ecológicas

y económicas.

Los iones de plomo (II) empleados como catalizador se pueden retirar también por separación catódica electrolítica como plomo elemental. También en este caso es posible
5 reciclar el plomo, por ejemplo, por transformación en el acetato o por oxidación anódica y nueva disolución simultánea, periodo como catalizador al proceso de producción.

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

Los intercambiadores de iones que en la purificación o bien desplomización de las soluciones de reacción después de algún tiempo están total o parcialmente cargados con plomo, o bien los intercambiadores de iones sobre los cuales
15 en forma dirigida se aplicaron iones de plomo conduciendo por encima una solución de sal de plomo se pueden emplear asimismo como catalizadores para la autocondensación del formaldehído
20 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 sí conocidas, que se han reticulado con divinilbenceno, las resinas acrílicas reticuladas o los derivados de
25 formaldehído-úrea modificados, catalizan la condensación de formaldehído con un resultado similarmente bueno al de las mismas sales de plomo solubles. Especialmente ventajoso es aquí que las cantidades de plomo empleadas se pueden reducir considerablemente en comparación con los procedimientos del actual esta-
30

do de la técnica.

Asímismo es ventajoso que estos intercambiadores de iones cargados con plomo se obtengan directamente en la desalación de la solución de reacción y después de su empleo como catalizador se puedan volver a emplear para el desalado.

Aquí se procede, según una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención en forma especialmente ventajosa como sigue: según la magnitud de la tanda se agrega una cantidad determinada de resina intercambiadora de iones cargada con plomo como catalizador a la solución de reacción. Durante la reacción se ceden iones de plomo a la solución de reacción con lo que el catalizador sólido empobrece poco a poco en iones de plomo. Terminada la reacción se separa por succión del intercambiador de iones y la solución de reacción se libera del plomo mediante conducción por encima de intercambiadores de iones no cargados o solo parcialmente cargados con plomo. Después de emplearlos varias veces la parte de la resina intercambiadora que se empleó como catalizador sólido está entonces tan empobrecida en iones de plomo que pierde 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 fuertemente cargado de iones de plomo. Después de haber enjuagado ambas partes con agua se emplea ahora la parte que se utilizó para retirar el plomo de la solución de reacción como catalizador y la otra parte, mientras tanto ya no cargada totalmente con plomo, se utiliza para la recepción de los iones de plomo existentes en la mezcla de reacción.

De esta manera es posible un aprovechamiento com-

pleto del plomo necesario para la catalísis sin que se consuman continuamente cantidades nuevas de sales de plomo y se formen productos residuales perjudiciales. Esta variante del procedimiento es por lo tanto de especial interes por razones económicas así como ecológicas.

Naturalmente vale lo arriba indicado para los compuestos de plomo en forma análoga también cuando se trabaja con compuestos de otros metales como catalizador.

Otra posibilidad especialmente sencilla de emplear el metal catalizador necesario, especialmente el plomo, varias veces para el proceso de condensación consiste en separar, una vez parada la condensación de formaldehido mediante adición de ácidos, los iones de metal electrolíticamente sobre un cátodo metalizado, vaciar la cámara de reacción, llenar a continuación con solución de formalina fresca, eventualmente mezclada con cocatalizador, cambiar la polaridad de la fuente de energía de manera que el electrodo conectado anteriormente como cátodo se vuelva ánodo y de esta manera el metal, que se encuentra metálicamente sobre el electrodo conectado ahora como ánodo, por oxidación anódica se vuelva a transformar en iones de metal que se disuelven. Este proceso se puede repetir arbitrariamente ya que en este modo de trabajo no se pierde ningún metal.

Una característica especial del procedimiento de la presente invención es el empleo simultáneo de cantidades relativamente grandes de alcoholes mono- o polivalentes de bajo peso molecular y/o compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular. Esta manera de trabajar aporta considerables ventajas. Por una parte se facilita considerablemente la deshidratación total de la mezcla de productos por evaporación en vacío.

Por otra parte se pueden lograr temperaturas de reacción superiores a los 100°C con lo que se mejora el rendimiento volumen-tiempo. Sorprendentemente también la viscosidad es claramente inferior que la de los productos de condensación de formaldehido sin el aditivo de la presente invención, con lo cual se mejora la elaborabilidad. Los productos obtenibles según la presente invención son compatibles con muchos otros componentes de partida empleados para la obtención de material sintético de poliuretano, especialmente para la obtención de material espumado tales como por ejemplo poliéteres, poliésteres y agentes de propulsión. Esto es especialmente sorprendente, ya que en la mezcla de estos polioles hasta ahora conocidos, obtenidos por reacciones de condensación de formaldehido, con agentes propulsores se observaban precipitaciones en forma de copos y enturbiamientos. Para mejorar más aún la miscibilidad de los distintos componentes se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención en caso dado simultáneamente también emulsionantes en sí conocidos, anticoagulantes y estabilizadores para las emulsiones, dispersiones y suspensiones.

La cantidad de alcohol mono - o polivalente o bien de compuesto polihidroxílico de alto peso molecular, a emplear según la presente invención como medio de reacción, se puede variar dentro de amplios límites, según la finalidad de empleo del producto final.

Ventajosamente se emplean más de aproximadamente un 10% en peso o 0,1 equivalentes OH, referido en cada caso al formaldehido; el límite superior es en sí arbitrario, se determina por la cantidad de compuesto polihidroxílico adicional deseado por la receta de poliuretano. Con preferencia se emplean un 20% en peso y 500 equivalentes OH, en cada caso referido al

formaldehído. Con más de 500 equivalentes OH, referido a un mol de formaldehído, de compuesto polihidroxílico por lo general ya no se puede seguir con exactitud la transformación de formaldehído.

5 Alcoholes de bajo peso molecular en el sentido de la presente invención son aquellos con un peso molecular entre 62 y 400 y 1 a 8, preferentemente 2 a 6 grupos hidroxilo. Tienen preferencia los alcoholes líquidos a temperatura ambiente, o bien aquellos que en mezcla con la solución de formalina son
10 líquidos a temperatura ambiente. También tienen preferencia los alcoholes que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo adyacentes, ya que, como más abajo se explica con detalle, se pueden transformar fácilmente por oxidación parcial en compuestos de efecto co-catalítico.

15 Los alcoholes de bajo peso molecular, en los cuales se pueden realizar bien la autocondensación del formaldehído, son, por ejemplo, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-isopropoxietanol, 2-butoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)-etanol, 2-(2-etoxietoxi)-etanol, 1,2-bis-(2-hidroxietoxi)-etan, etilenglicol,
20 dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 2-metoxi-1-butanol, 2,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 1,6-hexandiol, 2,5-hexandiol, 2-metil-2,4-pentandiol, 3-metil-1,5-pentandiol,
25 3-metil-2,4-pentandiol, 2,3-dimetil-2,3-butandiol, 2-metil-2-propil-1,3-propandiol, 2,2-dietil-1,3-propandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,5-dimetil-2,5-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, 1,3-dietoxi-2-propanol, 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propan-
diol, 1,2,6-hexantriol, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propandiol,
30 2,2-bis-hidroximetil-1,3-propandiol, eritrita, quinita, manita,

sorbita y glicóxido metílico, así como los productos de etoxilación, y propoxilación de estos alcoholes con un peso molecular hasta unos 400 y, naturalmente, también las mezclas de estos alcoholes. Tienen especial preferencia el etilenglicol, la glicerina y el 1,4-butandiol, así como las mezclas de alcohol de azúcar que se forman en la condensación de formaldehido por la reacción cruzada según Cannizzaro.

Según la presente invención se pueden emplear en la condensación de formaldehido, en caso dado en mezcla con los alcoholes arriba mencionados, simultáneamente sin embargo también compuestos polihidroxílicos con un peso molecular de 400 hasta 10.000, preferentemente 500 hasta 6000 que, convenientemente, asimismo son líquidos a temperatura ambiente o bien son solubles en la solución acuosa de formaldehido, por ejemplo, los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general 2 hasta 8, preferentemente, sin embargo, 2 hasta 4 grupos hidroxilo, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

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. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores o 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 tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oleico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran 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, trimetiloletano, pentaeritrita, quinina, 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 o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaprónico.

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 sí 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 ejem-

5 plo, 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'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente 10 tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90% en peso, referido a todos 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, 15 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.

20 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. 25

30 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.

5 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, difenilcarbonato o fosgeno.

10 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.

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

20 Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención son, por ejemplo, los descritos en High Plymers, Vol. XIV "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.

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

molecular entre 400 y 10.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

Según la presente invención se pueden emplear también compuestos polihidroxílicos en los cuales productos de poliadición o bien policondensados de alto peso molecular están contenidos en forma finamente dispersada o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen si las reacciones de poliadición (por ejemplo reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino funcionales) o bien reacciones de policondensación (por ejemplo entre formaldehído y fenoles y/o aminas) se dejan desarrollar directamente in situ en los compuestos que contienen grupos hidroxilo, arriba mencionados. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así como DOS 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. También es posible mezclar según la patente US 3.869.413 o bien la publicación alemana DOS 2.550.860 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 componente de partida en el procedimiento de poliadición de poliisocianato se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas esencialmente mejoradas.

Según la presente invención no es necesario, con el fin de acelerar la reacción sin embargo frecuentemente preferente, emplear simultáneamente en la reacción de condensación del formaldehído compuestos que estén capacitados para la formación de endiol y por lo tanto actúen como co-catalizadores. Aquí entran por ejemplo en consideración los cocatalizadores men-

cionados en la patente US 2.224.910, tal como glicol aldehido, glicerín-aldehido, eritrosa o glucosa. Co-catalizadores preferentes según la presente invención con sin embargo las mezclas de hidroxialdehidos e hidroxicetonas, tal y como se forman en la condensación de formaldehido, que contienen como mínimo un 75% en peso de compuestos C₃-C₆ y que se caracterizan por las siguientes proporciones molares:

- 5 Compuestos con 3 átomos de carbono/compuestos con 4 átomos de carbono: 0,5 - 2,0,
- 10 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.

Los co-catalizadores de este tipo y su obtención se describen en la publicación alemana DOS 2.639.084. Preferentemente se emplean simultáneamente 0,1 hasta 10, con especial preferencia 0,5 hasta 5% en peso de co-catalizador, referido al formaldehido empleado.

Según la presente invención tienen también preferencia los co-catalizadores tal y como se pueden obtener por oxidación parcial de alcoholes con como mínimo dos grupos hidroxilo adyacentes. Sorprendentemente se ha descubierto que la autocondensación del hidrato de formaldehido se efectúa sin inhibición al principio de la reacción tanto a valores pH inferiores a 7 como también superiores a 7 bajo amplia eliminación de la reacción según Cannizzaro si, como co-catalizadores se emplean tales mezclas de productos obtenidas por oxidación parcial de alcoholes di- o polivalentes o mezclas de alcoholes que contengan como mínimo dos grupos OH en átomos de carbono adyacentes, que junto con alcoholes polivalentes no oxidantes

(catalíticamente no activos) entre otros contengan hidroxialdehidos, hidroxicetonas e hidroxí-ácidos.

Aquí es inessential si la oxidación de los alcoholes polivalentes se efectua en una etapa de reacción totalmente independiente o directamente antes de la reacción según la presente invención o también en el mismo preparado de reacción. Por razones prácticas es sin embargo preferente desarrollar esta reacción de oxidación en el transcurso del trayecto de mezcla al recipiente de reacción para la condensación de formaldehido o, con especial preferencia, directamente in situ en la mezcla de reacción. Ulteriores detalles respecto al empleo de alcoholes polivalentes parcialmente oxidados como co-catalizador en la condensación de formaldehido figuran en la publicación alemana DOS 2.714.084.

Sorprendentemente se ha descubierto que la reacción de condensación según la presente invención también se desarrolla con suficiente rapidez sin el empleo simultáneo de uno de los co-catalizadores arriba descritos, también cuando la mezcla de reacción contiene más de un 10% en peso, preferentemente más de un 20% en peso de alcoholes polivalentes con como mínimo dos grupos OH adyacentes. Presumiblemente contienen tales alcoholes, sin que por esta explicación se quiera limitar el alcance de la presente invención, siempre huellas de productos de oxidación de impurezas que actuan cocatalíticamente. Si, por lo tanto, según la presente invención se quiere trabajar sin adición de co-catalizadores entonces es preferible emplear simultáneamente cantidades mayores de alcoholes polivalentes con como mínimo dos grupos OH adyacentes en el preparado de reacción.

Como la condensación del formaldehido a hidroxí-

aldehidos e hidroxicetonas bajo las condiciones de reacción se desarrolla en el margen de temperaturas superiores a 95°C tan rápidamente que la mezcla de reacción se calienta por el mismo calor liberado, la solución de reacción solo se ha de calentar a 90-100°C, pudiéndose retirar entonces 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 reacción en un ligero hervor. La velocidad de reacción es en el margen pH indicado sin embargo lo suficientemente lenta para permitir en cualquier momento una interrupción de la reacción por refrigeración externa o por adición de ácidos, cuando se desea un contenido de formaldehído residual correspondiente o bien la pertinente distribución de producto. La conducción del pH según la presente invención es también especialmente favorable debido a que en este margen la velocidad de reacción se puede regular muy fácilmente ya mediante una ligera variación del pH. Las cantidades de calor mayores que se pudieran presentar eventualmente, y que pudieran conducir a una fuerte ebullición, se puede evacuar fácilmente por refrigeración externa.

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 inorgánicas 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, hidroaldehidos e hidroxicetonas, (especialmente con 5 y con 6 átomos de carbono) sin productos secundarios teñidos, molestos, si la reacción se deja desarro-

llar hasta un contenido residual de formaldehído de un 0-1,5% en peso y después, se interrumpe por enfriamiento y/o desactivación del catalizador. Las mezclas de producto así obtenidas están esencialmente libres de formaldehído.

5 Como muestra el análisis cromatográfico de gas de los productos de reacción hidrogenados y sililizados se forman en la variante del procedimiento preferente según la presente invención arriba mencionada, si se deduce la proporción del alcohol previamente agregado o de la mezcla de alcoholes de la distribución total de productos, en la que la
10 reacción se conduce hasta un contenido residual de formaldehído de un 0 - 1,5% en peso, aproximadamente 45% en peso de alcoholes hexavalentes, 27% en peso, de alcoholes pentavalentes y aproximadamente un 7% en peso de alcoholes hepta y polivalen-
15 tes. Por el contrario se obtienen juntos solo aproximadamente un 22% de alcoholes 2-, 3- y 4-valentes (véase el ejemplo 1). En los procedimientos conocidos por el actual 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%.

 El procedimiento de la presente invención no está sin embargo limitado a la obtención de mezclas de hidroxialdehídos o bien hidroxicetonas y alcoholes polivalentes con proporción predominante de compuestos de mayor funcionalidad.
25 La distribución del producto se puede, como ya se ha mencionado, variar según la presente invención conduciendo la reacción de condensación hasta un contenido residual de formaldehído determinado e interrumpiendo entonces por enfriamiento y/o desactivación del catalizador. Si, por ejemplo, la reacción de condensación se conduce hasta que en la solución solo se encuentre aún
30

un 8% en peso de formaldehído libre y entonces se enfría la mezcla de reacción, la mezcla de productos formada prácticamente no contiene compuestos con 6 o más átomos de carbono.

5 Por el contrario, la proporción de compuestos que después de la reducción contiene dos grupos hidroxilo ha subido a un 16% en peso, la proporción de compuestos con 3 grupos hidroxilo a un 20% en peso y la proporción de compuestos con 4 grupos hidroxilo a un 30% en peso.

10 De esta manera se pueden obtener según la presente invención las más distintas distribuciones de producto si la autocondensación del formaldehído se lleva hasta contenidos residuales de formaldehído entre un 8 y 0%. Se puede obtener así cualquier distribución de productos deseada, tal y como son necesarios para un terreno de aplicación determinado.

15 La reacción de condensación según la presente invención se puede realizar con especial ventaja en una cascada de continúa de calderas provista de agitador. Mediante variación de los tiempos de residencia en las distintas calderas provistas de agitador se puede ajustar exactamente en esta
20 variante del procedimiento el contenido residual de formaldehído. La distribución del producto de la mezcla de reacción y la funcionalidad hidroxilo media de la mezcla de alcoholes polivalentes obtenida de ellos por reducción se puede variar
25 fácilmente de esta manera entre amplios límites y es reproducible.

30 En forma similarmente favorable se logra la obtención según la presente invención de una mezcla de compuestos conteniendo grupos hidroxilo en un tubo de reacción accionado en forma continúa. Para mantener un pH deseado en la totalidad

del volúmen de reacción se agrega en varios lugares del tubo en forma continua la cantidad necesaria de base inorgánica u orgánica. También en este caso es posible, mediante variación de los tiempos de paso del flujo la distribución del producto y la funcionalidad hidroxilo de los alcoholes polivalentes resultantes entre amplios límites. En esta forma del procedimiento es naturalmente también posible obtener mezclas que contengan principalmente compuestos de alto peso molecular que estén libres de productos secundarios teñidos.

Mezclas con partes preponderantes de productos de alto peso molecular se obtienen también tratando ulteriormente las mezclas de hidroxialdehidos e hidroxicetonas, que contienen principalmente partes de bajo molecular, ulteriormente con formaldehido en exceso y en presencia de una base inorgánica u orgánica a un pH de 9 hasta 13, preferentemente de 10 hasta 11, durante unos 10 min. 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 reacción aldol alcalinamente catalizada en compuestos de peso molecular más alto, sino también se forma por metilolización adicional en el átomo de carbono adyacente al grupo carbonilo en mayor escala hidroxialdehidos ramificados e hidroxicetonas. Estas hidroxicetonas e hidroxialdehidos ramificados tienen, en comparación con los de cadena recta, considerablemente más grupos hidroxilo primarios. La reactividad de estas mezclas en comparación con los reactantes que contienen grupos hidroxilo reactivos está de esta manera claramente más elevada, lo que es desventaja para algunas finalidades. 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 pri-

marios, los uretanos con rapidez considerablemente superior a como es el caso con alcoholes polivalentes normales, de cadena recta, conteniendo grupos OH secundarios.

5 Como ya se ha señalado más arriba, sorprendentemente también es posible emplear como fuente de formaldehído en el procedimiento de la presente invención, en lugar de soluciones acuosas de formalina, directamente gases de síntesis esencialmente impurificados, que contienen formaldehído, tal y como se forman en la producción en escala industrial de formaldehído.

10 Para esta variante preferente del procedimiento de la presente invención se pueden emplear gases de síntesis arbitrarios, tal y como se obtienen en la fabricación industrial de formaldehído. Ejemplos de procedimientos de obtención en escala industrial de formaldehído son la deshidrogenación de metanol o bien la oxidación de metanol en catalizadores adecuados (por ejemplo plata u óxido de hierro-molibdeno) en presencia de aire, en caso dado vapor de agua y gases residuales de formaldehído, así como la oxidación de metano o bien 15 etileno u olefinas superiores o dimetiléter con aire u oxígeno o bien gases oxigenosos en catalizadores adecuados. Estos gases de síntesis industriales contienen por lo general como componentes principales un 20 hasta 70% en volumen de nitrógeno, un 1 hasta 20% en volumen de formaldehído, un 1 hasta 10% en 20 volumen de dióxido de carbono así, en la mayoría de los casos, según los procedimientos de obtención, también mayores cantidades de vapor de agua, aire residual, monóxido de carbono, hidrógeno y cantidades residuales de productos de partida o también de productos secundarios, tales como por ejemplo metanol, 25 metano, etileno, olefinas superiores, formiato de metilo, dime

tiléter, así como acetales y semiacetales del formaldehído. Frecuentemente tienden las mezclas de formosa en presencia de oxígeno a reacciones de amarronamiento por lo que los gases de síntesis libres de oxígeno tienen preferencia para la presente invención.

Los gases de síntesis que se obtienen en la fabricación industrial de formaldehído se pueden emplear sin embargo, por lo demás en estado en bruto, es decir, sin ninguna etapa de purificación previa, en el procedimiento de la presente invención, lo que por razones económicas es de especial ventaja. Sorprendentemente, las grandes cantidades de dióxido de carbono existentes en los gases de síntesis no perturban la formación de formosa. Como la mayoría de los metales arriba mencionados (por ejemplo, también los catalizadores calcio y plomo preferentes según la presente invención) en las zonas pH medias forman carbonatos insolubles, era de esperar que al emplear gases de síntesis conteniendo formaldehído como fuentes de formaldehído durante la obtención de la formosa los catalizadores empleados se desactivarían rápidamente. Sorprendentemente se ha descubierto sin embargo que a pesar de las cantidades de dióxido de carbono muy altas existentes (frecuentemente un exceso molar aproximadamente de 300 hasta 600 veces de dióxido de carbono con respecto al catalizador de metal) no se presenta perturbación alguna en la actividad catalítica de los iones de metal. Posiblemente sea responsable de esto la capacidad extraordinariamente alta de la formosa de formar complejos muy estables con los más distintos iones de metal.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar, al emplear gases de síntesis conteniendo for-

maldehido, tanto en forma discontinua como también, preferen-
temente en forma continua. Como medios de absorción para el
formaldehido en los gases de síntesis sirven los alcoholes
mono- o polivalentes ya descritos con un peso molecular entre
5 32 y 400 y/o los compuestos polihidroxílicos con un peso mole-
cular entre 400 y 10.000. En caso dado contienen estos líquidos
de absorción hasta un 10% en peso, referido al formaldehido a
absorber, de los co-catalizadores ya mencionados más arriba
a base de compuestos capacitados para la formación de endiol;
10 en caso dado se agrega también ya el catalizador en forma di-
suelta o bien suspendida al líquido de absorción. El procedi-
miento se realiza por lo general a presión normal. Cuando por
razones técnicas de aplicación se desean fuertes reacciones
de caramelización u otras reacciones subsiguientes, tales como
15 por ejemplo transposiciones y concentraciones de azúcar, en-
tonces también es posible trabajar a presión más alta y tempe-
raturas de 110 hasta 150°C (tienen preferencia en relación
con esto presiones de 5 hasta 150 bar, especialmente 10 hasta
70 bar); naturalmente también se puede realizar el procedimien-
to a presión más reducida con gases de síntesis enfriados brus-
camente. La temperatura del líquido de absorción se encuentra
20 por lo general entre 70 y 110°C, preferentemente 80 y 100°C.
En casos especiales puede ser sin embargo preferente desarro-
llar la formación de la formosa a temperaturas más bajas, por
25 ejemplo, entre 10 y 55°C, preferentemente entre 15 y 50°C. Los
gases de síntesis se introducen por lo general en el líquido
de absorción a una temperatura de unos 90 hasta 250°C, prefe-
rentemente 100 hasta 140°C. Se puede aprovechar la reserva
térmica de los gases de síntesis que en su preparación se obtie-
30 nen a una temperatura de unos 300°C (en forma ahorradora de ener

gía para la deshidratación parcial de los productos del procedimiento. De gran ventaja es en relación con ésto el efecto de agente arrastrador para el agua de los grandes volúmenes de gas inerte existentes en el gas de síntesis.

5 En la variante discontinua del procedimiento se introduce el gas de síntesis a través de una columna que está llena de líquido de absorción en descanso. Para acelerar el intercambio entre las dos fases contiene aquí la columna de absorción convenientemente cuerpos de relleno de gran superficie de clase en sí conocida, por ejemplo, anillos de Raschig, anillos en forma de silla, fondos tamizadores o redes de alambre de malla fina; naturalmente también pueden servir los catalizadores sólidos preferentes según la presente invención, a base de intercambiadores de iones, simultáneamente como cuerpos de relleno en la columna de absorción. El gas de síntesis se conduce a través de la columna de absorción hasta la saturación del líquido de absorción, es decir, hasta que por la cabeza de la columna salgan mayores cantidades de formaldehído junto con los gases inertes. Como simultáneamente con el formaldehído se recoge también el agua existente en los gases de síntesis por el líquido de absorción, se obtiene al final del proceso de absorción una mezcla del alcohol que sirve como líquido de absorción, de una solución acuosa de formaldehído y de los semiacetales del formaldehído con el alcohol, que se encuentran en equilibrio de disociación con el alcohol libre y la solución acuosa de formaldehído. Si el líquido de absorción ya contiene el catalizador necesario para el procedimiento de la presente invención comienza la formación de formaldehído ya durante la absorción de formaldehído. La ventaja de este modo de trabajo consiste en que mediante un volumen dado

10

15

20

25

30

de líquido de absorción se puede recoger entonces una mayor cantidad de formaldehído. Sin embargo según la presente invención también es posible introducir los gases de síntesis hasta la saturación de un líquido de absorción libre de catalizador y solo entonces iniciar la reacción mediante adición del catalizador.

Especialmente económico es sin embargo desarrollar el procedimiento de la presente invención en forma continua. Para esta finalidad se mantiene un circuito del alcohol que sirve como líquido de absorción, o bien del compuesto polihidroxílico y se conduce el líquido de absorción convenientemente en contracorriente en los gases de síntesis calientes. También en esta variante de procedimiento preferente es ventajoso, para facilitar el intercambio de materias, emplear como columnas de absorción las columnas en sí conocidas con cuerpos de relleno, fondos de campana, fondos de tamiz o columnas de película de riego; naturalmente también se pueden emplear para el procedimiento de la invención columnas de burbujas. El tiempo de residencia medio de los gases de síntesis que contienen formaldehído en las columnas de absorción se encuentra tanto en la variante continua como también en la variante discontinua del procedimiento de la presente invención por lo general entre 0,3 y 10 segundos, preferentemente entre 0,6 y 3 segundos.

La figura 1 muestra en representación esquemática, muy simplificada, un aparato adecuado para el desarrollo continuo del procedimiento de la presente invención: en la columna de absorción A llenada con líquido de absorción se introduce por 1 el gas de síntesis caliente, conteniendo el formaldehído. Por 2 se pueden alimentar ulteriores aditivos,

tales como por ejemplo, catalizador, alcoholes mono o polivalentes, compuesto polihidroxílico de alto peso molecular, base inorgánica u orgánica, etc. A través de la bomba B se rebombee el líquido de absorción y se conduce en contracorriente con respecto al gas de síntesis. Por 3 abandonan los gases liberados del formaldehído, que contienen vapor de agua, la columna de absorción. C representa un recipiente de residencia calentable o bien enfriable, donde se puede desarrollar en caso dado la formación de formosa (bajo presencia de catalizador). Por 4 se extrae en forma continua una parte del líquido de absorción que contiene el formaldehído y se conduce a través de un ulterior recipiente de residencia D donde se pueden dosificar por 5 nuevamente aditivos, tales como por ejemplo catalizador, cocatalizador, bases, ácidos, etc. En el recipiente de residencia D se desarrolla por lo general la parte principal de la reacción de condensación de formaldehído. El producto de reacción abandona el aparato por 6.

También en la variante del procedimiento continua se puede, como ya se ha mencionado, agregar al líquido de absorción tanto el catalizador de metal como en caso dado también un compuesto capacitado para la formación de endiol como co-catalizador, de manera que la condensación del formaldehído a formosa comienza ya simultáneamente con la absorción del formaldehído; pero también es posible dosificar el catalizador y, en caso dado el co-catalizador, después de la extracción del producto (esto es, por ejemplo, en la posición 5 de la figura 1) de manera que la formación de formosa se desarrolla prácticamente en su totalidad fuera del circuito del líquido de absorción.

En la variante continua del procedimiento de la

presente invención se ha de diferenciar entre la fase de iniciación y el estado estacionario. Durante la fase de iniciación del proceso se conduce el gas de síntesis a través del líquido de absorción rebombado (alcohol mono- o preferentemente polivalente o bien compuesto polihidroxílico de alto peso molecular). Durante esta fase de iniciación aumenta la concentración de formaldehído y, en caso dado (en presencia de catalizadores en el líquido de absorción) de formosa, hasta que se haya alcanzado finalmente un equilibrio de flujo entre la cantidad de formaldehído introducido a través del gas de síntesis y el formaldehído (o bien formosa) que se retira del circuito. La duración de esta fase de iniciación depende, además del volumen de la columna de absorción, bomba, tuberías y en caso dado recipientes de residencia, ante todo también de la composición del líquido de absorción al arrancar. La fase de iniciación se puede acortar considerablemente si al líquido de absorción desde un principio se le agrega tanto formaldehído y en caso dado formosa como corresponde al estado estacionario.

Según la composición de partida del líquido de absorción y de las dimensiones del reactor dura la fase de iniciación desde pocos segundos hasta aproximadamente dos horas, en la mayoría de los casos uno hasta 60 segundos.

La concentración de formaldehído estacionaria en el líquido de absorción depende naturalmente, por una parte, de la variante de procedimiento seleccionada (la formación de formosa se desarrolla ya simultáneamente con la absorción de formaldehído o solo fuera del aparato de absorción) y, por otra parte, de los parámetros del procedimiento (volumen de gas de síntesis empleado por unidad de tiempo; volumen total del líquido de absorción; tiempo de residencia medio del líqui-

quido de absorción en la columna de absorción; temperatura; presión; funcionalidad hidroxilo del alcohol; concentración del catalizador o bien co-catalizador en caso dado empleado simultáneamente). Por lo general se encuentra sin embargo la concentración de formaldehído estacionaria en la columna de absorción (al emplear simultáneamente catalizadores y en caso dado co-catalizadores en el líquido de absorción (en aproximadamente un 0,5 hasta 10% en peso, con especial preferencia entre un 1 y 5% en peso). Si el catalizador se agrega fuera del circuito del líquido de absorción, entonces se eleva naturalmente también la concentración de formaldehído estacionaria en el circuito y se encuentra en aproximadamente un 2 hasta 70% en peso, preferentemente en un 10 hasta 50% en peso.

Después de haberse alcanzado el estado estacionario se necesita dosificar al circuito, independientemente del gas de síntesis, solo una cantidad tal de alcohol mono- o polivalente, de bajo peso molecular, o bien compuesto polihidroxílico de alto peso molecular, así como, en caso dado, catalizador, co-catalizador y base inorgánica u orgánica (para mantener el pH deseado), como se retira en forma continua del circuito.

Si la formación de formosa se desarrolla total o parcialmente fuera del circuito del líquido de absorción entonces se puede desarrollar, según la presente invención, la reacción de condensación del formaldehído, por ejemplo, en cascadas de calderas provistas de agitador de trabajo continuo. Mediante variación del tiempo de residencia en las distintas calderas de la cascada se puede ajustar exactamente en esta variante del procedimiento el contenido residual de formaldehído. La distribución del producto de la mezcla de reacción y

la funcionalidad hidroxilo media de la mezcla preparada por reducción de ésta de alcoholes polivalentes se puede variar de esta manera facilmente entre amplios límites y es reproducible. Según la presente invención también es posible desarrollar la condensación del formaldehído a formosa, en lugar de cascadas de calderas provistas de agitador, en reactores de tubos de serpentín bajo presión (unos 5 hasta 150 bar, preferentemente 10 hasta 70 bar) a temperaturas más elevadas (preferentemente 105 hasta 140°C). En el dimensionado del reactor de tubo serpentín se ha de tener naturalmente en consideración el coeficiente de dilatación cúbico de las mezclas de formosa que se forman para no llegar a la zona de presiones de líquido extremadamente altas. Reactores de tubo serpentín adecuados se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.667.051 y 1.921.045.

De los hidroxialdehídos e hidroxicetonas que se forman en el procedimiento de la presente invención se pueden obtener, en caso dado, según procedimientos 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 aplicar en principio todos los procedimientos que en la reducción de azúcares a alcoholes de azúcar pertenecen al estado de la técnica. Especialmente ventajosa es la hidrogenación con níquel Raney en cantidades de un 5-20% en peso, referido a la mezcla de hidroxialdehído e hidroxicetona a reducir, a presiones de hidrógeno de 50-200kg/cm² y temperaturas de 20-200°C, pero con un éxito similarmente

bueno se pueden emplear también catalizadores tales como níquel, cobalto, cobre, platino, rodio o paladio sobre soportes inertes.

5 Como se ha descrito se puede llevar el procedimiento de la presente invención mediante control adecuado del pH de manera que una gran parte de los hidroxialdehidos e hidroxicetonas formadas se reduzcan por el formaldehido existente en la mezcla de reacción a alcoholes polivalentes. Sin embargo también es posible reducir los hidroxialdehidos y -cetonas
10 (formados en mayor escala en una forma de trabajo que varia algo de la conducción del pH preferente) con formaldehido. Para ello se mezcla la solución de reacción con formaldehido en exceso y una base inorgánica y se agita durante 30 mn hasta 12 horas a 10-100°C, preferentemente 30-60°C, manteniendo un pH
15 de 9 hasta 13, preferentemente de 10 hasta 11. Aquí es posible, no solo reducir la función carbonilo, sino simultáneamente y como arriba explicado, sintetizar productos de alto peso molecular y ramificados. Bases inorgánicas preferentes, que aceleran la reacción cruzada según Cannizzaro son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y de bario, así
20 como complejos de "éter de corona" de átomos alcalinos.

La reacción de reducción se puede acelerar aún más mediante co-catalizadores. En esta relación tienen preferencia los oxalatos de los metales de transición, especialmente
25 el oxalato 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.

Tiene especial preferencia el níquel activado
30 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 tetraalquilamónicas, especialmente cloruro, tetrametilamónico y cloruro tetraetilamónico.

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

1. El procedimiento de la presente invención suministra mezclas de hidroxialdehídos, hidroxicetonas, y alcoholes polivalentes, ascendiendo la proporción de los alcoholes polivalentes (formados por reacción cruzada según Cannizzaro) a un 30-75% en peso sin que se formen productos de descomposición molestos. La hidrogenación o reducción de estas mezclas es especialmente económica y sencilla, ya que solo se han de transformar relativamente pocos grupos carbonilo en funciones hidroxilo.

2.- El procedimiento de la presente invención suministra mezclas de polioles, hidroxialdehídos 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 80% en peso, (referido al formaldehído empleado) de compuestos con más de 4 átomos de carbono. También la alta reproducibilidad de la distribución de los productos representa una ventaja esencial en comparación con los procedimientos del estado de la técnica.

3. En el procedimiento de la presente invención se obtienen productos claros o incoloros que, sin ulterior purificación,

se pueden hidrogenar directamente o se pueden emplear para las demás finalidades de empleo señaladas más abajo. No es necesaria una elaboración destilativa de las mezclas de los productos.

- 5 4. El procedimiento de la presente invención es especialmente económico en comparación con los procedimientos del actual estado de la técnica. Debido al empleo de soluciones de formaldehído altamente concentradas o gases de síntesis que contienen formaldehídos se evitan gastos adicionales de energía
- 10 para la evaporación del disolvente. Como en el procedimiento de la presente invención prácticamente no se presentan reacciones secundarias indeseadas perturbadoras se logran rendimientos de un 95-98%, referido al formaldehído empleado.

15 El procedimiento de la presente invención transcurre además, en comparación con los procedimientos conocidos del actual estado de la técnica, en forma extraordinariamente rápida y permite, por lo tanto, rendimientos de volumen-tiempo extraordinariamente altos.

- 20 5.- Los catalizadores que contienen plomo, empleados en el procedimiento de la presente invención, se pueden, después de su utilización, volver a emplear de nuevo directamente o después de una simple etapa de elaboración con lo que no se producen residuos que contengan plomo ecológicamente incompatibles.

25 6. En el procedimiento de la presente invención se obtienen, en dependencia de la clase y de la cantidad de los alcoholes polivalentes agregados, o compuestos polihidroxílicos, productos con una viscosidad baja y elaborabilidad mejorada.

- 30 7. El procedimiento de la presente invención se caracteriza por una realización especialmente sencilla, ya que no se precisa ningún co-catalizador y, además, un co-catalizador en caso

dado a emplear simultáneamente no se ha de preparar en una etapa independiente, sino que se puede producir en el curso del trayecto de mezcla o in situ, preferentemente ya en presencia de un compuesto de Pb.

5 8. Las mezclas de productos obtenidas según el procedimiento de la presente invención son compuestos ampliamente compatibles con un número muy grande de compuestos necesarios para la fabricación de material sintético, especialmente los hidrocarburos fluorados empleados como agentes de propulsión para la reacción
10 de espumación.

Las mezclas de hidroxialdehidos e hidroxicetonas obtenibles según la presente invención, o bien los alcoholes polivalentes formados de ellos por reacción cruzada según Cannizzaro son valiosos materiales de partida para un gran
15 número de productos de aplicación técnica interesante.

Por ejemplo los compuestos polihidroxílicos obtenidos según la presente invención son muy bien adecuados como componente polioliol o bien reticulador en la obtención de materiales sintéticos de poliuretano a partir de poliisocianatos
20 compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular así como, en caso dado, compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, ulteriores agentes prolongadores de cadena, agentes de propulsión, catalizadores y otros aditivos en sí conocidos. Como poliisocianatos entran en relación con esto en consideración,
25 por ejemplo, los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, 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,
30

ciclohexan-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, 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'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y 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 describe en la patente alemana 1.092.007, (patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la 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 describe 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 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 grupo uretano, tal y como se

describen, por ejemplo, en la patente belga, 752.261 o en la pa-
tente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea
acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisociana-
tos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la
5 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 des-
criben, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliiso-
cianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por
10 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 poliisociana-
tos que contienen restos de ácido graso polímero según la
15 patente US 3.455.883.

Asímismo es posible emplear los residuos de des-
tilación 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
20 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
25 las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-
polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por conden-
sación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en
bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodii-
mida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato,
30 grupos úrea o grupos biuret (" poliisocianatos modificados").

Como compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular que en caso dado se pueden emplear simultáneamente para la obtención de los materiales sintéticos de poliuretano de los productos obtenidos según la presente invención entran en consideración todos los polioles arriba mencionados con un peso molecular de 400 - 10.000, preferentemente 1000 hasta 6000.

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

Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados : etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bishidroximetil-ciclohexano, 3-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, di-hidroximetil-hidro

quininona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-amino
propanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-amino-
propano, ácido 4-hidroxi- ó -amino-ftálico, ácido succínico,
ácido adípico, hidrazina, N,N'dimetilhidrazina, 4,4'-diamino-
5. difenilmetano, tolulendiamina, metilen-bis-cloroanilina, és-
ter del ácido metilen-bis-antranílico, éster del ácido diamino-
benzóico y otras clorofenilendiaminas isómeras.

También en este caso se pueden emplear mezclas
de distintos compuestos con dos átomos de hidrógeno reactivos
10 con respecto a los diisocianatos con un peso molecular de
32-400.

La reacción exclusiva de los compuestos polihidroxílicos obtenibles según la presente invención (sin el empleo
simultáneo de otros componentes reactivos con respecto a los
15 isocianatos) con poliisocianatos fuertemente elastificantes,
tal 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
disolventes.

Por propoxilación y/o oxietilación de los poli-
20 lioles obtenibles según la presente invención se pueden obte-
ner además poliéter alcoholes de alta funcionalidad que en már-
genes de índice OH altos se emplean par la obtención de mate-
riales sintéticos de poliuretanos celulares duros o bien semi-
25 duros y con índices OH bajos como productos de partida para
materiales espumados de poliuretano altamente elasticos.

Por reacción de las mezclas obtenidas según la
presente invención de alcoholes polivalentes con ácidos carbo-
xílicos polivalentes de la clase arriba mencionada, por ejemplo
30 ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetra-

y hexahidroftálico, ácido adípico o ácido maléico según los procedimientos usuales de la condensación del poliéter, tal y como se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo XIV, 12, página 40 se pueden sintetizar poliésteres fuertemente reticulados que como aditivos a resinas alquílicas mejoran su dureza. Los poliésteres que contienen grupos hidroxilo, que se sintetizan de los compuestos hidroxilo obtenidos según la presente invención, se pueden naturalmente utilizar asimismo como componente de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

Los alcoholes polivalentes obtenidos según la presente invención, así como los hidroxialdehidos y las hidroxicetonas se pueden hacer reaccionar también muy fácilmente con ácidos monocarboxílicos alifáticos, de cadena larga tal como ácido caprílico, caprínico, laurínico, miristínico, palmítínico, esteárico, oléico, linólico, araquidónico, o behénico, así como sus derivados, tal como por ejemplo los ésteres de metilo o de etilo, o también con los anhídridos o bien anhídridos mixtos, a ésteres que contienen grupos hidroxilo. Estos representan al igual que los productos de oxietilación 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 n-octil-, n-decil-, n-dodecil-, miristil-, cetil- ó estearil-isocianato a ésteres de ácido carbamídico (véase, por ejemplo, K. Lindner, Tenside tomo III, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1964, página 2336) compuestos no ionógenos, tensioactivos, que se pueden emplear como valiosos emulsionantes, reticulantes o plastificantes.

Los compuestos de la presente invención se pue-

den emplear también como agentes mantenedores de la humedad en cosméticos y materiales sintéticos. Pueden sin embargo servir también, por ejemplo, como agentes protectores contra la congelación.

5 Asímismo es posible su empleo como sustrato conteniendo carbohidratos en terrenos de cultivo para microorganismos. Aquí se han acreditado especialmente aquellos productos del procedimiento que se componen principalmente de hidroxial-

10 En la preparación de materiales sintéticos de poliuretano de las mezclas de polioliol obtenibles según la presente invención se pueden emplear naturalmente también todos los catalizadores en sí conocidos, agentes de propulsión y ul-

15 teriores aditivos, usuales (por ejemplo inhibidores de la inflamación, estabilizadores de la espuma, materiales de carga, etc). Tales compuestos se describen, por ejemplo, en Kunststoff-

Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 96 - 113, 453-

455 y 507 hasta 510.

20 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 o bien por cientos en peso.

25 Los ejemplos 1 - 4 explican una variante del procedimiento de la presente invención donde como componente II se emplean alcoholes de azúcar de bajo peso molecular y el co-catalizador se generó de distintas formas (ejemplos 1,2,4) o falta totalmente (ejemplo 3).

30 Los ejemplos 5 - 7 explican aquella variante del procedimiento de la presente invención en el que como compo-

nente II se emplea un poliol de alto peso molecular (un poliéter propoxilado hasta el índice OH 550, iniciado sobre sacarosa y propilenglicol).

5 En los ejemplos 8 - 10 sirve como componente II el poliéter propoxilado hasta el índice OH 550, iniciado sobre sacarosa y propilenglicol, en mezcla con alcoholes de azúcar de bajo peso molecular y otros aditivos (lactamas).

10 En los ejemplos 11 - 13 se emplea como componente II un poliéter propoxilado hasta el índice OH 380, iniciado sobre sacarosa, agua y propilenglicol, en mezcla con alcoholes de azúcar de bajo peso molecular y otros aditivos (lactamas), en los ejemplos 14 y 15 una mezcla de (a) el poliéter propoxilado hasta el índice OH 550 e iniciado sobre sacarosa y propilenglicol y (b) un poliéter primeramente propoxilado y después etoxilado (índice OH 28), iniciado sobre trimetilolpropano.

15 El ejemplo 16 explica el empleo de gases de síntesis conteniendo formaldehído en el procedimiento de la presente invención.

EJEMPLO 1.-

20 500 partes de una solución acuosa de formalina al 37% (6,19 moles de formaldehído) se calientan junto con 5 partes (0,013 moles) de acetato de plomo-(II)- a temperatura de reflujo. En otro recipiente se mezcla 124 partes (2,0 moles) de etilenglicol con una parte (0,006 moles) de permanganato
25 potásico con lo que la mezcla se calienta. Esta mezcla se agrega a la solución de formalina hirviendo con lo que se ajusta un pH de 3,9. Se retira el baño de calentamiento y se gotea ahora una mezcla de partes iguales de hidróxido potásico y agua (solución aproximadamente al 44%) hasta alcanzar un pH
30 de 8,5. Aquí comienza la mezcla a seguir hirviendo por sí misma.

El consumo de lejía potásica, calculado sobre el hidróxido potásico sólido, asciende hasta este momento a 6,1 partes.

5 Para mantener la reacción exotérmica se gotea continuamente ulterior lejía potásica. La adificación se dosifica de manera que se ajuste un pH de 6,9. Después de 20 min. ha bajado el contenido residual de formaldehído de la solución a un 5,8%. Consumo total de hidróxido potásico: 12,2 partes.

10 Para desactivar el catalizador se agregan 1,5 partes de ácido sulfúrico en 10 partes de agua con lo que se precipita el sulfato de plomo y el pH baja a 4,6. Se deja enfriar y se separa por succión de lo insoluble. Después de concentrar en vacío a la trompa de agua se obtienen 302 partes de una mezcla conteniendo un 10% de agua de alcoholes polivalentes, hidroxialdehídos e hidroxicetonas con una viscosidad a 50°C de 51 mPa s y un contenido en proporciones reductoras de un 33,9%, calculado como glucosa.

20 Después de la hidrogenación catalítica se obtiene de esto una mezcla de alcoholes polivalentes cuyo análisis por cromatografía de gas da la siguiente distribución de componentes:

alcoholes divalentes	46,4% en peso
alcoholes trivalentes	4,4% en peso
alcoholes tetraivalentes	6,2% en peso
25 alcoholes pentavalentes	14,8% en peso
alcoholes hexavalentes	24,8% en peso
alcoholes hepta- y polivalentes	3,4% en peso

EJEMPLO 2.-

30

500 partes de una solución acuosa al 37% de for-

malina (6,17 moles de formaldehído) se calientan junto con 124 partes (2,0 moles) de etilenglicol, 5 partes (0,013 moles) de acetato de plomo -II - y 5 partes de la mezcla de producto no reducible de ejemplo 1 hasta reflujo. Se retira entonces el baño de calentamiento. El ulterior modo de trabajo es idéntico al ejemplo 1.

Después de un tiempo de reacción de 15 min. durante el cual el pH (después de la fase de iniciación a un pH de 8,2) se mantuvo a 7,2-7,5 se interrumpe la reacción con un contenido residual de formaldehído de un 0,6%. Consumo en hidróxido potásico: 12,8 partes. Se obtienen 308 partes de una mezcla conteniendo un 10% de agua de alcoholes polivalentes, hidroxialdehídos e hidroxicetonas con una viscosidad a 50°C de 48 mPa s y un contenido en proporciones reductoras de un 34,2%. calculado como glucosa.

EJEMPLO 3.-

500 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (6,17 moles de formaldehído) se calientan bajo reflujo junto con 124 partes (2,0 moles) de etilenglicol y 5 partes (0,013 moles) de acetato de plomo-(II)-. Se retira entonces el baño de calentamiento. El ulterior modo de trabajo es idéntico al del ejemplo 1.

Después de 23 min. de reacción, durante el cual se mantiene el pH (después de la fase inicial a un pH de 8,1) en 6,7-7,1 se interrumpe la reacción con un contenido residual de formaldehído de un 0,3%. Consumo en hidróxido potásico: 14,0 partes.

Se obtienen 288 partes de una mezcla conteniendo un 10% de agua de alcoholes polivalentes, hidroxialdehídos e hidroxicetonas con una viscosidad a 50°C de 46 mPa s y un conte-

nido en proporciones reductoras de un 37,4% referido a la glucosa.

EJEMPLO 4.-

5 500 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (6,17 moles de formaldehído) se calientan junto con 5 partes (0,013 moles) de acetato de plomo-(II)- a temperatura de reflujo. Después se agrega una mezcla de 125 partes (1,36 moles) de glicerina y una parte (0,006 moles) de permanganato potásico. Se retira el baño de calentamiento. El ulterior modo de trabajo es idéntico a aquel del ejemplo 1.

10 Después de un tiempo de reacción de 15 min, durante el cual el pH (después de la fase inicial a 8,5), se mantiene en 7,4-7,6 se interrumpe la reacción con un contenido residual de formaldehído de un 4,5%. Consumo en hidróxido potásico:21,4 partes.

15 Se obtienen 324 partes de una mezcla conteniendo un 10% de agua de alcoholes polivalentes, hidroxialdehídos e hidroxicetonas con una viscosidad a 50°C de 186 mPa s y un contenido en proporciones reductoras del 26,7%, referido a la glucosa.

EJEMPLO 5.-

25 1800 partes (18,5 moles de formaldehído) de una solución acuosa al 37% de formalina se calientan hasta hervir junto con 1780 partes de un poliéter (A) iniciado con sacarosa y propilenglicol, propoxilada en presencia de alcoholato sódico hasta un índice OH de 550, con un peso molecular de 305, 18 partes de una mezcla de productos no reducidos del ejemplo 1 y 18 partes (0,47 moles) de acetato de plomo -(II). Se retira el baño de calentamiento. Se gotean entonces lentamente 30 partes de una mezcla de bases orgánicas, compuestas de

un 75% de etildietanolamina, 17% de etil(2-hidroxietyl-oxietil)-etanolamina y 7% de etil-bis-(2-hidroxietyl-oxietil)-amina ajustandose el pH primeramente a 6,4 y después a 4,6. Después de un tiempo de reacción de 90 min se interrumpe la reacción con un contenido residual de formaldehído de un 0,3%. El plomo se retira por precipitación con ácido sulfúrico, la mezcla se concentra en vacío a la trompa de agua y se agregan entonces 2700 g de un poliéter (B) propoxilado hasta el índice OH 500 e iniciado sobre etilendiamina.

Se obtienen 5177 partes de una mezcla de poliól terminada después de agregar estabilizadores y agentes de propulsión, por ejemplo, espumable con difenilmetandiisocianato en bruto (MDI) con un contenido en agua de un 4,9%, un índice OH de 496 y una viscosidad a 25°C de 2,634 Pa s.

EJEMPLO 6.-

3000 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (37 moles de formaldehído) se calientan bajo reflujo junto con 2960 partes del poliéter (A), indicado en el ejemplo 5, 150 partes de ϵ -caprolactama, 30 partes de la mezcla de producto no reducida del ejemplo 1 y 30 (0,081 moles) de acetato de plomo-(II). Después se gotea lentamente una mezcla de bases orgánicas, compuesta de un 75% de etildietanolamina, 17% de etil(2-hidroxietyl-oxietil)-etanolamina y un 7% de etil-bis-(2-hidroxietyl-oxietil)-amina. Consumo en mezcla de bases: 56 partes.

Después de un tiempo de reacción de 45 min, durante el cual se mantiene el pH (después de una fase inicial a 7,1) en 5,6-5,8 se interrumpe la reacción con un contenido residual de formaldehído de un 0,3%.

Después de enfriar y separar por succión el

sulfato de plomo precipitado se agregan 4440 partes del poliéter (B) indicado en el ejemplo 5.

5 Se obtienen 8267 partes de una mezcla de polioliol, terminada después de agregar estabilizadores y agentes de propulsión, directamente espumable con MDI en bruto, con un contenido en agua de un 0,3% y una viscosidad a 25°C de 9,331 Pa.s.

EJEMPLO 7.-

10 1418 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (17,5 moles de formaldehído) se calientan bajo reflujo junto con 2114 partes del poliéter (A) indicado en el ejemplo 5, 423 partes de ϵ -caprolactama, 180 partes de la mezcla de producto no reducida del ejemplo 1 y 18 partes (0,049 moles) de acetato de plomo-(II)-. La ulterior forma de trabajo es idéntica a la del ejemplo 1.

15 Consumo en hidróxido potásico: 13,2 partes

Después de un tiempo de reacción de 35 min, durante el cual se ajusta el pH (después de la fase inisical a 7,3) a 5,4-5,5 se interrumpe la reacción con un contenido residual de formaldehído de un 0,3%.

20 Se obtienen 2529 partes de una mezcla conteniendo un 3,2 % de agua con un contenido en proporciones reductoras de un 14,0% referido a glucosa, una viscosidad a 50°C de 309 mPa.s y una buena compatibilidad con hidrocioruros fluorados.

25 EJEMPLO 8.-

30 1000 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (12,3 moles de formaldehído) se calientan hasta reflujo junto con 2629 partes del poliéter (A) indicado en el ejemplo 5, 526 partes de ϵ -caprolactama, 100 partes de la mezcla de producto noreducida del ejemplo 1, 399 partes (6,4 moles) de

etilenglicol y 10 partes (0,026 moles) de acetato de plomo-(II). La ulterior forma de trabajo es idéntica a la del ejemplo 1.

Consumo en hidróxido potásico: 7,2 partes.

Después de un tiempo de reacción de 15 min, durante el cual se ajustó un pH (después de la fase inicial a 7,2) de 6,0 se interrumpe la reacción con un contenido residual en formaldehído de un 0,3%.

Se obtienen 3802 partes de una mezcla conteniendo un 3,2% de agua con un contenido en proporciones reductoras de un 6,5%, referido a la glucosa, una viscosidad a 50°C de 104,9 mPa.s y una buena compatibilidad con hidrocarburos fluorados.

EJEMPLO 9.-

1000 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (12,3 moles de formaldehído) se calientan hasta hervir junto con 2629 partes del poliéter (A) indicado en el ejemplo 5, 526 partes de ϵ -caprolactama, 100 partes de la mezcla de producto no reducida del ejemplo 1, 200 partes (3,22 moles) de etilenglicol, 200 partes (2,17 moles) de glicerina y 10 partes (0,026 moles) de acetato de plomo-(II). La ulterior forma de trabajo es idéntica a la del ejemplo 1.

Consumo en hidróxido sódico: 28 partes.

Después de un tiempo de reacción de 15 min, durante el cual el valor pH se ajustó (después de la fase inicial a 7,1) a 6,1-6,3 se interrumpe la reacción con un contenido residual en formaldehído de un 0,2%.

Se obtienen 3492 partes de una mezcla conteniendo un 3,2% de agua con un contenido en proporciones reductoras del 6,9%, referido a la glucosa, una viscosidad a 50°C de 208

mPa.s y una buena compatibilidad con hidrocarburos fluorados.

EJEMPLO 10.-

5 1000 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (12,3 moles de formaldehído) se calientan hasta hervir junto con 2629 partes del poliéter (A) descrito en el ejemplo 5, 562 partes de ϵ -caprolactama, 100 partes de la mezcla de producto no reducida del ejemplo 1, 400 partes (4,34 moles) de glicerina y 10 partes (0,025 moles) de acetato de plomo-(II). El ulterior modo de trabajo es idéntico al del ejemplo 1.

10 Consumo en hidróxido potásico: 7,3 partes

Después de un tiempo de reacción de 17 min, durante el cual el pH se ajustó (después de la fase inicial a 6,8) a 5,3-5,8 se interrumpe la reacción con un contenido residual en formaldehído de un 0,4%.

15 Se obtienen 3869 partes de una mezcla conteniendo 3,2% de agua con un contenido en proporciones reductoras del 6,9%, referido a la glucosa, una viscosidad a 50°C de 222 mPa.s y una compatibilidad muy buena con hidrocarburos fluorados.

EJEMPLO 11.-

20 609 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (7,5 moles de formaldehído) se calientan hasta hervir junto con 1600 partes de un poliéter (C) iniciado sobre sacarosa, propilenglicol y agua, propoxilado hasta un índice OH de 380 en presencia de alcoholato sódico, con un peso molecular medio
25 de 450, 320 partes de ϵ -caprolactama, 60 partes de la mezcla de productos no reducida del ejemplo 1, 240 partes (3,87 moles) de etilenglicol y 6 partes (0,0156 moles) de acetato de plomo (II). El ulterior modo de trabajo es idéntico al del ejemplo 1.

30 Consumo en hidróxido sódico: 6,1 partes.

Después de un tiempo de reacción de 10 min, durante el cual se ajustó el pH (después de la fase inicial a 7,2) a 5,9 se interrumpe la reacción con un contenido residual en formaldehído de un 0,1%.

5 Se obtienen 2367 partes de una mezcla conteniendo 3,2% de agua, con un contenido en proporciones reductoras de un 3,3%, referido a la glucosa, una viscosidad a 50°C de 110 mPa.s y una buena compatibilidad con hidrocarburos fluorados.

EJEMPLO 12.-

10 1000 partes de una solución acuosa de formalina (12,3 moles de formaldehído) se calientan hasta hervir junto con 2629 partes del poliéter (C) descrito en el ejemplo 11, 526 partes de ϵ -caprolactama, 100 partes de la mezcla de productos no reducida del ejemplo 1, 200 partes (3,22 moles) de etilenglicol, 200 partes (2,17 moles) de glicerina y 10 partes (0,026 moles) de acetato de plomo -(II)-. La ulterior forma de trabajo es idéntica a la del ejemplo 1.

Consumo en hidróxido sódico:7,9 partes.

20 Después de un tiempo de reacción de 17 min, durante el cual el pH se ajustó (después de la fase inicial a 6,9) a 5,4-5,7 se interrumpe la reacción con un contenido residual en formaldehído de un 0,2%.

25 Se obtienen 3880 partes de una mezcla conteniendo un 3,2% de agua con un contenido en proporciones reductoras de un 5,6% , referido a la glucosa, una viscosidad a 50°C de 95 mPa.s y una buena compatibilidad con hidrocarburos fluorados.

EJEMPLO 13.-

30 1000 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (12,3 moles de formaldehído) se hierven hasta hervir

junto con 2629 partes del poliéter (C), descrito en el ejemplo 11, 526 partes de ϵ -caprolactama, 100 partes de la mezcla de producto no reducida del ejemplo 1, 400 partes (4,34 moles) de flicerina y 10 partes (0,026 moles) de acetato de plomo-(II)-.

5 El ulterior modo de trabajo es idéntico al del ejemplo 1.

Consumo en hidróxido sódico :7,3 partes.

Después de un tiempo de reacción de 15 min, durante el cual se ajustó el pH, (después de la fase inicial a 7,1) a 5,5-5,8 se interrumpe la reacción con un contenido residual de formaldehído de un 0,3%.

10 Se obtienen 3876 partes de una mezcla conteniendo un 3,2% de agua con un contenido en proporciones reductoras de un 6,6%, referido a la glucosa, una viscosidad de 50°C de 136 mPa.s y una buena compatibilidad con hidrocarburos fluorados.

15

EJEMPLO 14.-

1035 partes de una solución acuosa al 37% de formalina (12,8 moles de formaldehído) se calientan hasta hervir junto con 498 partes del poliéter (A) indicado en el ejemplo 5, 1035 partes de un poliéter (D) iniciado sobre trimetilolpropano, propoxilado con óxido propilénico en presencia de hidróxido potásico hasta un índice OH de 50 y a continuación etoxilado hasta un índice OH de 28, con un peso molecular medio de 6000, 115 partes de la mezcla de producto no reducida del ejemplo 1, 306 partes de ϵ -caprolactama y 11,5 partes (0,03 moles) de acetato de plomo -(II)-. El ulterior modo de trabajo es idéntico al indicado en el ejemplo 1.

25

Consumo en hidróxido potásico: 20,7 partes.

Después de un tiempo de reacción de 30 min, durante el cual se ajustó el pH (después de la fase inicial a

30

6,4) a 4,8-5,2 se interrumpe la reacción con un contenido residual en formaldehído de un 0,03%).

5 Se obtienen 2154 partes de una emulsión conteniendo un 0,8% de agua con un contenido en proporciones reductoras de un 13,4%, referido a la glucosa, y un índice OH de 447.

EJEMPLO 15.-

10 945 partes de una solución acuosa al 37% de formalina, (11,7 moles de formaldehído) se calientan hasta hervir junto con 1000 partes del poliéter (A) indicado en el ejemplo 5, 667 partes del poliéter (D) descrito en el ejemplo 14, 120 partes de la mezcla de producto no reducida del ejemplo 1, 282 partes de ϵ -caprolactama y 12 partes (0,032 moles) de acetato de plomo-(II)-. El ulterior modo de trabajo es idéntico al del ejemplo 1.

15 Consumo en hidróxido potásico: 15,9 partes.

Después de un tiempo de reacción de 15 min, durante el cual se ajustó el pH (después de la fase inicial a 6,7) a 5,5-5,6 se interrumpe la reacción con un contenido residual en formaldehído de un 0,15%.

20 Se obtienen 2055 partes de una emulsión conteniendo 0,8% de agua con un contenido en proporciones reductoras de un 12,4%, referido a la glucosa, y un índice OH de 521.

25 EJEMPLO 16.-

El aparato empleado para el ejemplo está representado esquemáticamente en la figura 2. Las columnas de absorción tienen un diámetro de 100 mm, una altura de 2,35 m y están rellenas con cuerpos en forma de silla de arcilla.

30 En el pie de la columna de absorción A (conte-

nido aproximadamente 30 litros) se introducen aproximadamente 25 kg del líquido de absorción correspondiente. El líquido de absorción se bombea con ayuda de una bomba B (aproximadamente 700 l/h de rendimiento) y se calienta a 78°C con ayuda de un intercambiador térmico externo C que permite tanto calentamiento como también enfriamiento. Otros 25 kg del líquido de absorción se introducen en el pie de la columna de absorción D y con ayuda de una bomba E (caudal unos 300 l/h se calienta previamente a través de un intercambiador térmico, calentable y enfriable F asimismo a 78°C. Una vez alcanzada esta temperatura en ambas columnas de absorción se introduce gas de proceso conteniendo formaldehído (temperatura unos 85°C (en una cantidad de 21,33 Nm³/h por 1 en la columna de absorción A y desde ésta a través de la tubería de gas G a la columna de absorción D. El gas de síntesis de formaldehído tiene la siguiente composición:

	<u>Nm³/h</u>	<u>Volúmen. %</u>
N ₂	6,73	31,607
H ₂	1,35	6,441
CO ₂	0,31	1,477
CO	0,02	0,099
O		
HC ^N -OCH ₃	0,01	0,066
CH ₄	0,01	0,066
CH ₂ O	3,83	17,565
H ₂ O	8,93	42,012
CH ₃ OH	0,14	0,667
	<hr/>	<hr/>
	21,33 Nm ³ /h	100,000 Volúmen. %

El líquido de absorción de la columna de adsorción A se conduce, para mantener constante el estado de pie de la columna a través de la tubería H en forma continua a la

columna de absorción D. Desde el pie de la columna de absorción B se extrae continuamente a través de la tubería I el líquido de absorción que (según el tiempo de residencia) contiene un 37 hasta 49% en peso de formaldehído. Por 2 y 4 se introduce en forma continua una cantidad correspondiente del líquido de absorción fresco en las columnas de absorción A y D.

Los gases de salida que abandonan la cabeza de la columna D se alimentan a través de la tubería K al intercambiador térmico L y al separador M.

Después de conducir durante dos horas los gases de síntesis que contienen formaldehído a través de distintos líquidos de absorción libres de catalizador se logran los siguientes rendimientos en absorción:

Líquido de absorción	Formaldehído absorbido (% en peso)
Etilenglicol	99
Glicerina/agua(1:1)	99
Diethylenglicol	97,8
Triethylenglicol	97
Propilenglicol	97
Formosa I/etilenglicol(1:1)	99,3
Formosa II/glicerina/agua (2:1:1)	99

La formosa I muestra la siguiente distribución de componentes:

- Compuestos con 2 átomos de carbono: 0,1% en peso
- Compuestos con 3 átomos de carbono: 2,6% en peso
- Compuestos con 4 átomos de carbono: 4,6% en peso
- Compuestos con 5 átomos de carbono: 24,8% en peso
- Compuestos con 6 átomos de carbono: 44,5% en peso
- Compuestos con 7 y más átomos de carbono: 23,5% en peso

La formosa II muestra la siguientes distribución molecular:

- Compuestos con 2 átomos de carbono: 16,8% en peso
- Compuestos con 3 átomos de carbono: 21,0% en peso
- Compuestos con 4 átomos de carbono: 29,9% en peso
- Compuestos con 5 átomos de carbono: 25,1% en peso

Compuestos con 6 y más átomos de carbono: 7,2% en peso.

5 Los líquidos de absorción que contienen formaldehído que abandona el aparato de absorción por 1 son estables al almacenamiento durante un tiempo arbitrario. Se pueden condensar, por ejemplo, según el ejemplo 1 hasta 15 mediante adición de acetato de plomo como catalizador, hidróxido sódico, así como en caso dado co-catalizador a mezclas de formosa/alcohol.

10 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, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, así como, en caso dado, hidroxialdehidos e hidroxicetanas, por condensación de hidrato de formaldehido en presencia de un 0,02-10% en peso, referido al formaldehido, de compuestos de metal como catalizador, así como de un 0-10% en peso, referido al formaldehido, de co-catalizadores a base de compuestos capacitados para la formación de endiol, caracterizado porque
10 formaldehido se condensa a una temperatura de reacción de 10-150°C en presencia de

I. Un compuesto soluble o insoluble de un metal del primero al octavo grupo secundario o del segundo al cuarto grupo principal del sistema periódico de los elementos, en caso dado
15 ligado a soportes de alto peso molecular, y

II. Más de un 10% en peso, referido al formaldehido, de uno o varios alcoholes di- o polivalentes, de bajo peso molecular, y/o compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular,

20 la reacción se interrumpe en forma en sí conocida con un contenido residual de un 0-10% en peso de formaldehido, por desactivación del catalizador, el catalizador se retira y los grupos aldehido y ceto, en caso dado existentes en el producto de reacción, se reducen a grupos hidroxilo.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como fuente de formaldehido se emplean soluciones acuosas de formalina conteniendo un 20-65% en peso de formaldehido y/o dispersiones de paraformaldehido.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como fuente de formaldehído se emplean gases de síntesis que contienen formaldehído.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 3, caracterizado porque el pH de la solución de reacción se mantiene mediante alimentación dirigida de una o de varias bases inorgánicas y/o orgánicas hasta una transformación de un 5-40% en peso entre 5,5 y 9,0 y, a continuación, hasta terminar la reacción se ajusta a 4,0-8,5, de manera que éste, en
10 la segunda fase de la reacción de condensación, se encuentre en 0,5 hasta 3,0 unidades más bajo que en la primera etapa.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque se emplean simultáneamente un 0,1 hasta 10% en peso, referido al formaldehído, de co-catalizadores.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque se emplean un 0,5 hasta 5% en peso, referido al formaldehído, de co-catalizadores.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como co-catalizador se emplean mezclas de hidroxialdehídos e hidroxicetonas, tal y como se forman en la condensación de formaldehído, que contienen como mínimo un 75% en compuestos C_3-C_6 y que se caracterizan 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

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque como catalizadores se emplean intercambiadores de iones cargados con iones de metal.

10

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque como componente II, en caso dado parcialmente, se emplean alcoholes conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo adyacentes.

15

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los alcoholes conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo adyacentes se emplean en forma parcialmente oxidada o juntos con un agente de oxidación.

20

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado porque como componente II se emplean uno o varios alcoholes mono- o polivalentes en tales cantidades de manera que la mezcla de reacción, por mol de formaldehído, contenga entre 0,1 y 500 equivalentes OH.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 11, caracterizado porque los hidroxialdehídos e hidroxicetonas contenidos en los productos de reacción se reducen a continuación con formaldehído por reacción cruzada según Cannizzaro en una zona pH de 9 a 13.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 12, caracterizado porque la condensación de formaldehído se efectúa en forma continua en una cascada de calderas provistas de agitador.

5 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 12, caracterizado porque la condensación del formaldehído se efectúa en forma continua en un tubo de reacción.

10 15.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de sesenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 MAR. 1978

15

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMO
P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

