

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	11	NUMERO	10
12	13	FECHA DE PATENTACION	A1
408325		29 MAR. 1978	

**PATENTE DE INVENCION** Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

20 PRIORIDADES:		
20 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 27 21 186.5	11 de mayo de 1.977	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
24 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA DE ALCOHOLES POLI VALENTES DE BAJO PESO MOLECULAR.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Kuno Wagner, Dr. Gottfried Schneider, Dr. Raimund Wambach, Kurt Klinkmann, Dr. Hanns Peter Müller.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de una mezcla de distintos hidro-  
xialdehidos, de bajo peso molecular, hidroxicetonas y alcoholes  
polivalentes por autocondensación de formaldehido. La mejora  
5 esencial consiste en emplear como fuente de formaldehido direc-  
tamente gases de síntesis esencialmente impurificados, tal y  
como se obtienen en la fabricación industrial de formaldehido.

Los compuestos polihidroxílicos han alcanzado gran  
importancia industrial en los más distintos terrenos. Se em-  
10 plean en gran escala industrial, por ejemplo, para la obtención  
de compuestos tensioactivos no iónicos, como agentes protecto-  
res contra la congelación, como agentes para mantenerla húmeda  
y plasticidad, así como compuestos de partida para materiales  
sintéticos, tales como por ejemplo resinas de poliéster u polié-  
15 ter.

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

Teniendo en consideración la situación de la ali-  
20 mentación mundial parece tener sin embargo poco sentido el em-  
plear sustancias naturales que se pueden utilizar como donado-  
res de carbohidratos para los elementos como materia prima  
para productos industriales. Debido a la escasez de las fuen-  
tes de petróleo se incrementan, por otra parte, constantemente  
25 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 polihidroxílicos cuya base de materia  
prima sea independiente de los yacimientos de materiales natu-  
30 rales 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 en 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 de mezclas de hidroxialdehído e hidroxicetonas que solo se pueden hidrogenar muy difícilmente y con cantidades de catalizador muy grandes. Este alto consumo de catalizador ha hecho que la síntesis de los compuestos polihidroxílicos por autocondensación del formaldehído aparezcan hasta ahora antieconómicos y ha evitado que la autocondensación del hidrato de formaldehído se halla tomado como base para un procedimiento industrial para la síntesis de alcoholes polivalentes.

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 solos rendimientos moderados, por lo que la elaboración de las soluciones acuosas o bien acuoso/alco-  
5 hólicas que se forman original considerables gastos económicos.

Como es sabido el desproporcionamiento de formaldehído 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  
10 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  
15 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 pertenece al estado de la técnica reali-  
20 zar 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  
25 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  
30 destilación largos se presentan en escala considerables reac-

ciones de descomposición y descoloreamiento en los hidroxialdehidos e hidroxicetonas formadas.

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 rendimientos de este procedimiento con un 70-80% son relativamente reducidos.

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

Mediante la adición de disolventes orgánicos se reduce de nuevo sin embargo el contenido en formaldehido de la solución. Los gastos de energía adicionalmente necesarios para la evaporación del disolvente agregado durante la elaboración de los hidroxialdehidos y -cetonas formados hacen que este procedimiento resulte antieconómico.

20 En la patente alemana 884.794 se describe un procedimiento para la obtención de compuestos oxi-oxo donde soluciones acuosas de formaldehido 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 formaldehido durante 7 hasta 8 horas. Los resultados por volumen-tiempo así logrados no son por esta razón satisfactorios. Además tampoco satisfacen en forma alguna los rendimientos relativamente malos (aproximadamente un 80%, 25 30

referido al formaldehído empleado).

5 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 baja. Además, con valores pH bajos se logran unas velocidades de reacción moderadas, por lo que los rendimientos volumen - 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 y terminar entonces con valores pH más altos. Con valores  $pH \geq 7$  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 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, hidroxicetonas y monosacáridos

dos en medio alcalino y a temperatura más elevada se descomponen a compuestos que contienen en parte grupos carboxilo coloreados de oscuro.

5 Una desventaja esencial de los procedimientos hasta ahora conocidos consiste en que como fuente de formaldehído se emplean soluciones acuosas de formalina que, a su vez, se obtiene en escala industrial, como es sabido, por absorción en varias etapas de formaldehído a partir de gases de síntesis que contienen formaldehído en agua en varias columnas  
10 de absorción conectadas en serie y, a continuación, concentración por separación por destilación del agua.

Estas etapas de procedimiento hasta ahora necesarias hacen que la obtención de aldehídos y cetonas de azúcar a partir de formaldehído (a continuación denominado "formosa")  
15 o bien de los alcoholes de azúcar obtenibles de ellos por hidrogenación (a continuación denominado "formita") resulte relativamente antieconómico. La presente invención tiene por lo tanto por cometido poner a disposición un procedimiento económico, variable, reproducible y en general de aplicación industrial,  
20 que permita la obtención de mezclas de formosa - azúcar en las composiciones moleculares más distintas deseadas y en gran rendimiento. Aquí ha de ser posible producir tanto formosa o bien formita incoloras como también en caso deseado, para fines especiales, mezclas de azúcar fuertemente caramelizadas  
25 de color amarillo-rojizo, que entonces se pueden emplear para las finalidades de uso arriba indicadas.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que es posible emplear los gases de síntesis calientes, que se obtienen en la fabricación industrial de formaldehído, directamente como  
30 fuente de formaldehído en la fabricación de formosa. Esto resul-

ta sorprendente, como más adelante se señala con más detalle, debido a que hubiese sido de esperar que el dióxido de carbono existente siempre en grandes cantidades en los gases de síntesis desactivarian los catalizadores de metal necesarios para la condensación de formaldehído. Como se ha demostrado, se pueden, sin embargo, emplear los gases de síntesis que contienen formaldehído sin ninguna etapa de purificación anteconectada para la fabricación de la formosa. A pesar de que estos gases de síntesis pueden contener relativamente poco formaldehído se logra, según la presente invención, a pesar de la alta velocidad de flujo de los gases en absorber el formaldehído en unos rendimientos volumen/tiempo inesperadamente altos y transformarlos irreversiblemente en mezclas de formosa-azúcar que, según las condiciones de reacción seleccionadas también se pueden obtener productos de reducción y de oxidación, que se forman por reacción según Cannizzaro, así como productos de condensación de aldol como productos secundarios.

El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de una mezcla de alcoholes polivalentes, de bajo peso molecular, así como, en caso dado, hidroxialdehídos e hidroxicetonas por condensación de formaldehído en un medio de reacción acuoso en presencia de compuestos de metal, como catalizador, así como de compuestos capacitados para la formación de endiol, como co-catalizador, que se caracteriza porque gases de síntesis que contienen formaldehído se introducen a temperaturas entre 10 y 150°C, preferentemente 70 hasta 100°C, en forma continua o discontinua en un líquido de absorción que contiene

a) 5 hasta 99% en peso, preferentemente 30 hasta 80% en peso de agua,

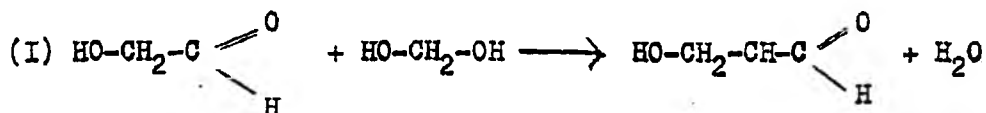
- b) 0,1 hasta 90% en peso, preferentemente 3 hasta 80% en peso, con especial preferencia 10 hasta 70% en peso de compuestos capacitados para la formación de endiol, como co-catalizador,
- 5 c) 0 hasta 20% en peso, preferentemente 0,01 hasta 10% en peso, con especial preferencia 0,1 hasta 5% en peso, de compuestos de metal solubles o insolubles, preferentemente compuestos de metales del primero hasta octavo grupo secundario o del
- 10 segundo hasta cuarto grupo principal del sistema periódico de los elementos que, en caso dado, están ligados a soportes de alto peso molecular, como catalizadores, y
- d) 0 hasta 60% en peso, preferentemente 5 hasta 40% en peso, de 1 o varios alcoholes mono o preferentemente polivalentes de bajo peso molecular y/o compuestos polihidroxílicos de
- 15 alto peso molecular, y que muestra un pH de 3 hasta 10, preferentemente 5 hasta 8, el formaldehído se condensa simultáneamente ó, en caso de que la solución de absorción no contenga ningún catalizador, a continuación por adición de catalizador, la autocondensación del formaldehído se interrumpe con un contenido en formaldehído residual en la mezcla de reacción de
- 20 0 hasta 10% en peso, preferentemente 0,1 hasta 6,0% en peso, por refrigeración y/o por desactivación del catalizador mediante ácidos, en forma en sí conocida, a continuación se retira el catalizador en forma conocida y, en caso dado, los grupos aldehído y cetona existentes en el producto de reacción se reducen a grupos hidroxilo.
- 25

Es sorprendente que según la presente invención (al emplear gases de síntesis libres de oxígeno y al evitar valores pH superiores a 9) se obtengan soluciones acuosas altamente concentradas de hidroxialdehídos e hidroxicetonas que sean

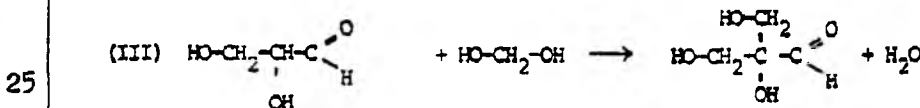
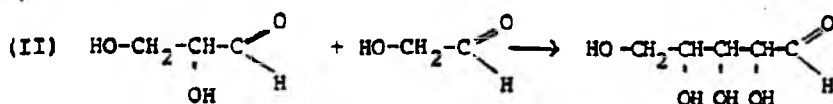
30 claras e incoloras y no precisen de ninguna purificación, mientras

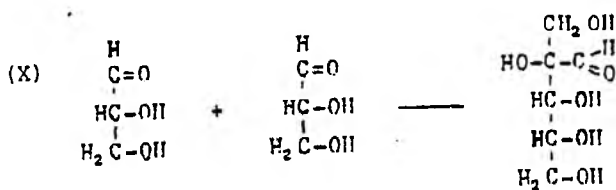
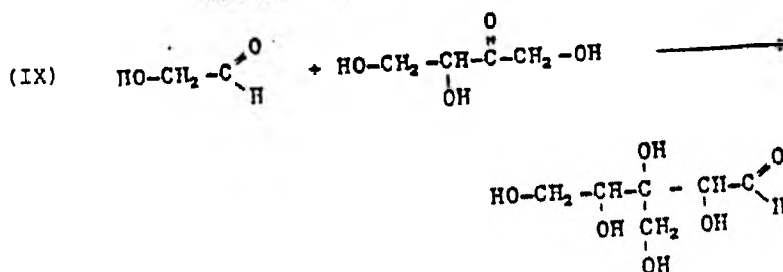
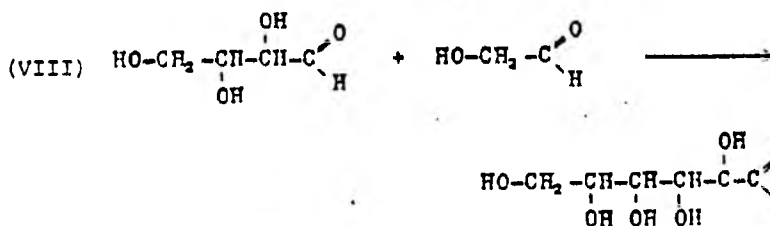
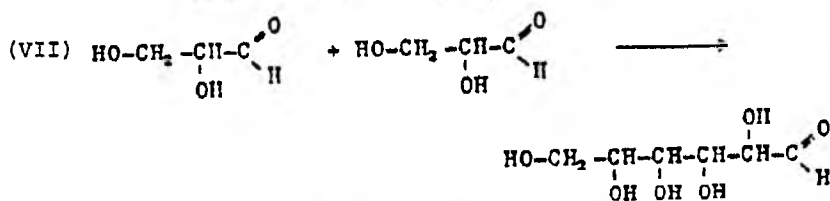
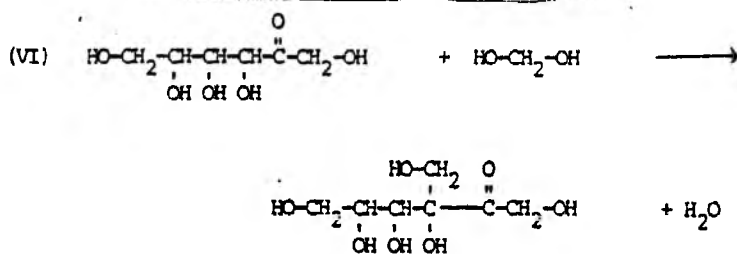
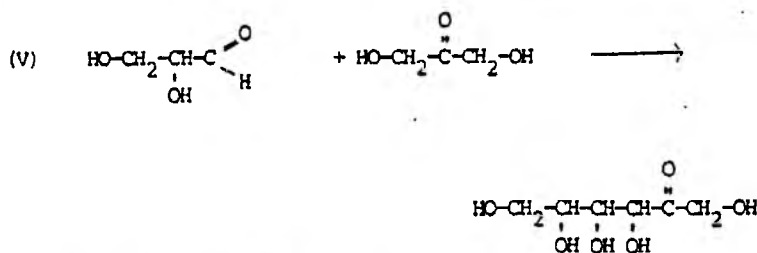
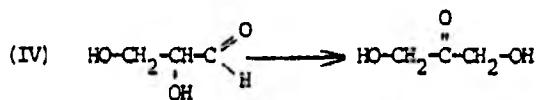
con los procedimientos del actual estado de la técnica, debido a reacciones de descomposición se forman productos secundarios muy coloreados, molestos, cuya eliminación no siempre se logra o solo dificultosamente con gran gasto adicional.

5 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 el glicolaldehido. Mediante ulterior adición de formaldehido se forma de éste el glicedilaldehido según el esquema siguiente:

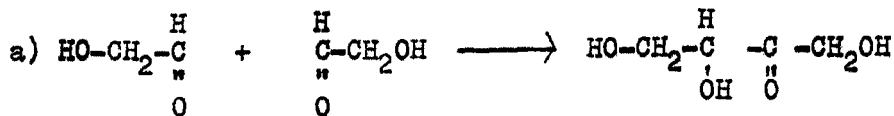


20 En un gran número de reacciones subsiguientes, de las cuales solo se mencionan algunas a modo de ejemplo, se forman de éste las mezclas obtenibles según la presente invención de los hidroxialdehidos y - cetonas:

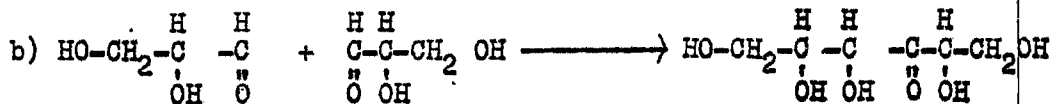




(XI) Condensaciones de aciloina



5



β - ceto-azúcar

La condensación de formaldehído se cataliza según la presente invención con compuestos de metal de fácil o también de difícil solución en agua, especialmente con compuestos del primero hasta octavo grupo secundario, así como del segundo hasta cuarto grupo principal del sistema periódico de los elementos. Ejemplos de los catalizadores adecuados según la presente invención son, en caso dado en mezcla, óxido de calcio, hidróxido de calcio, los hidróxidos de litio, berilio, escandio, bismuto, aluminio, magnesio, zinc, estroncio, estaño, talio, bario y de las tierras raras, los óxidos de estos metales, los óxidos o bien hidróxidos mixtos de estos metales entre sí, por ejemplo, de hidróxido de calcio con óxidos y oxihidratos de tierras raras, hidrato de arcilla, hidróxidos de titanio recién precipitados, hidróxido de cromo-III, los hidróxidos y oxihidratos de molibdeno, tungsteno, manganeso-(II), hierro-(II), hierro-(III), cobalto, níquel y vanadio, los óxidos e hidróxidos del plomo di- y tetravalente, los oxihidratos de aluminio, los hidratos de arcilla, en caso dado en mezcla con hidróxidos y oxihidratos del antimonio tri- y penta-valente, ácido silícico recién precipitado y ácidos polisilícicos, así como también las sales de los metales arriba men-

10

15

20

25

30

5 cionados con ácidos orgánicos arbitrarios, especialmente ácidos carboxílicos orgánicos. Los residuos de cenizas de origen arbitrario, especialmente sin embargo los residuos de cenizas de plantas y biomásas ( por ejemplo lodo clarificador ) contienen un amplio espectro de compuestos del calcio, magnesio, potasio y una serie de elementos en huellas y, por lo tanto, son catalizadores especialmente valiosos y simultáneamente también económicos para el procedimiento de la presente invención.

10 Los compuestos de difícil solubilidad en agua de la clase arriba mencionada se disuelven o bien se dispersan, antes de su aplicación, en los compuestos de efecto cocatalítico, adecuados para la formación de endiol, ya que debido a la formación de complejo que se desarrolla se disuelven relativamente bien en los co-catalizadores.

15 Según la presente invención se emplean como catalizadores con preferencia especial los compuestos de calcio y de plomo, por ejemplo, sus óxidos, hidróxidos y formiatos, así como el acetato, nitrato, carbonato, oxalato, fenolato, tiofenolato y salicilato del plomo divalente.

20 Para todos estos catalizadores valen que en la formación de formosa deberán estar presentes preferentemente en cantidades desde aproximadamente un 0,01 hasta 10% en peso, con especial preferencia 0,1 hasta 5% en peso, referido a la mezcla de reacción.

25 Siempre que como catalizadores se emplean iones de plomo-(II) se pueden retirar estos ventajosamente mediante separación catódica electrolítica como plomo elemental. En este caso es posible reciclar el plomo, por ejemplo, por transformación en el acetato o por oxidación anódica y disolución simul-

tánea de nuevo, de nuevo como catalizador en el proceso de producción.

5 Los productos residuales que se obtienen en el procedimiento según el actual estado de la técnica, ecológicamente perjudiciales, se evitan por lo tanto con el procedimiento de la presente invención. El procedimiento es por lo tanto, también con respecto a la posible conducción en circuito del catalizador que contenga plomo, superior a los procedimientos del actual estado de la técnica por razones ecológicas y económicas.

10 Los iones de metal empleados como catalizador se pueden retirar de la mezcla de reacción en forma sencilla y preferente bombeando la solución de reacción a través de intercambiadores de iones catión-activos. Como demuestra el análisis con ayuda de absorción atómica, en las soluciones de reacción así tratadas se encuentran, por ejemplo, los iones de plomo en concentraciones de solo 0,5 ppm.

15 Los intercambiadores de iones, que por ejemplo al retirar el plomo de las soluciones de reacción después de algún tiempo están total o parcialmente cargados de plomo, o bien los intercambiadores de iones, sobre los que en forma dirigida por conducción por encima de una solución de sal metálica se aplicaron iones de metal, preferentemente iones de plomo, se pueden emplear asimismo como catalizadores para la autocondensación del formaldehído bajo las condiciones del procedimiento de la presente invención. Se ha descubierto que, por ejemplo, las resinas de intercambiadores de iones cargadas con calcio o plomo por ejemplo, las resinas de poliestireno sulfonadas en sí conocidas, que están reticuladas con divinilbenceno,

20

25

30 las resinas de ácido acrílico reticuladas o las resinas de úrea

formaldehido modificadas con grupos ácidos, catalizan la condensación de formaldehido con un resultado igual de bueno como las sales solubles del plomo o del calcio. Especialmente ventajoso es que las cantidades de plomo que aquí se utilizan se pueden reducir considerablemente en comparación con los procedimientos del actual estado de la técnica. Asimismo 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 de nuevo para la desalación.

Aquí se procede, según una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención, con especial ventaja de la manera siguiente: una cantidad determinada de resina intercambiadora de iones, cargada con plomo, se bombea como catalizador fijo a través de la columna de absorción o en la variante de procedimiento discontinua se emplea como catalizador de lecho sólido. Durante la reacción se ceden iones de plomo al líquido de absorción con lo que el catalizador sólido se empobrece poco a poco en iones de plomo.

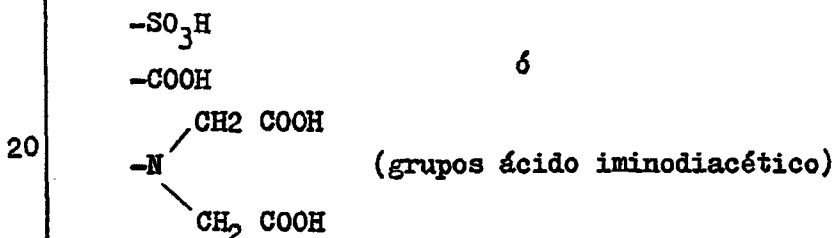
Después de una utilización repetida contiene la parte de la resina intercambiadora de iones que se empleó como catalizador sólido ya tan pocos iones de plomo que pierde su efecto catalítico. Después de lavar con agua se puede emplear por lo tanto para desplomizar la mezcla de reacción.

Por el contrario, la otra parte de la resina intercambiadora de iones que se utilizó para retirar el plomo existente en la solución está ahora muy cargada con iones de plomo. Se rebombea solo la parte que se utilizó para retirar el plomo de la solución de reacción o bien se emplea como catalizador de lecho sólido en una segunda columna de absorción y la otra

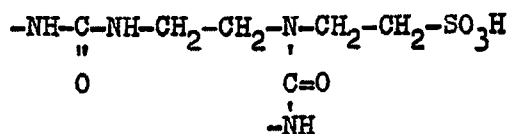
parte, mientras tanto ya no cargada totalmente con plomo, se emplea para la recepción de los iones de plomo existentes en el producto principal.

5 De esta manera resulta posible un aprovechamiento total del plomo necesario para la catalisis sin que continuamente se consuman nuevas cantidades de sales de plomo y se formen productos residuales y perjudiciales. Esta variante del procedimiento es por lo tanto de especial interes tanto por razones económicas como también ecológicas.

10 Como catalizadores sólidos para el procedimiento de la presente invención entran en principio en consideración resinas arbitrarias de alto peso molecular, insolubles, reticuladas o sin reticular, que contengan ligados iones de metal, tal como por ejemplo plomo divalente, calcio, Zn, Sn, Mg, Al, etc, como grupos ácidos. Las matrices iónicas preferentes son resinas de polietileno reticuladas con divinilbenceno comerciales y contienen, por ejemplo, en la unión molecular grupos

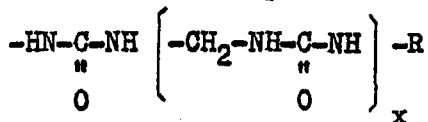


25 Otros catalizadores de formosa macromoleculares, insolubles, preferentes según la presente invención son los condensados de fenol-formaldehido con grupos ácido silícico condensados, por ejemplo con grupos

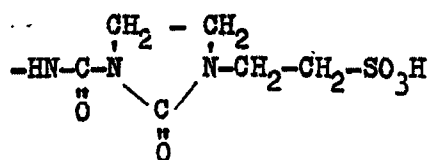
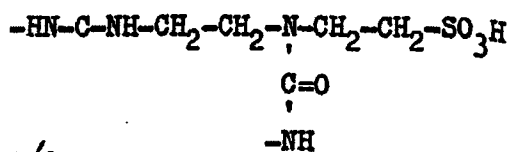


30 condensados, así como las resinas de polimetileno con unidades

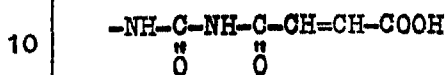
estructurales repetidas



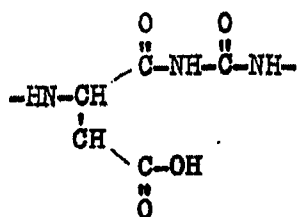
5 donde R significa hidrógeno,  $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$  ó  $-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$  y X significa un número de 0 hasta 20, que en el conjunto de la molécula contienen grupos



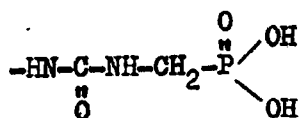
y/o



y/o



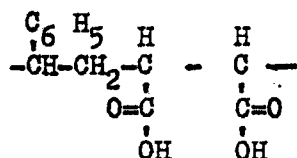
y/o



15 que están saturados con iones de plomo o también de calcio, estaño, magnesio, aluminio, iones de tierras raras, etc.

Interesantes como catalizadores de formosa insolubles, de alto peso molecular, son también los condensados mixtos de

la melamina y úrea, en proporción molar 1:1 hasta 0,5:1 con formaldehído, que contienen condensados en el conjunto de la molécula aproximadamente 180 mili-equivalentes/100 g de los grupos iónicos arriba mencionados. De interés son también los copolímeros de anhídrido de ácido maléico-estireno saponificados con unidades estructurales



además, los copolímeros insolubles de ácido acrílico o bien ácido metacrílico con estireno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de butilo, acrilamida, N-metoximetilmetacrilamida,  $\beta$ -hidroxialquilacrilatos, etc, que están cargados, por ejemplo, con iones de Pb-(II), Ca, etc.

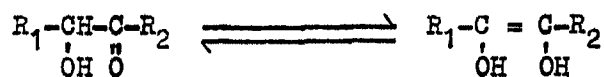
También se pueden emplear como catalizadores los polímeros gelatinosos, muy fuertemente esponjables, que se han reticulado, por ejemplo, con divilbenceno, del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo, en forma de sus sales de calcio o bien de plomo.

Las resinas intercambiadoras de iones adecuadas como catalizador para el procedimiento de la presente invención contienen por lo general 50 hasta 300, preferentemente 180 hasta 250 miliequivalentes de grupos iones por 100 g de sólidos.

Los gases de síntesis que se obtienen en la obtención industrial de formaldehído contienen, según su procedimiento de obtención, por lo general además de aproximadamente un 1 hasta 20 volumen-% de formaldehído, aproximadamente un 1 hasta 10% en volumen de dióxido de carbono. Como la mayoría de los metales arriba mencionados (por ejemplo también los catalizadores preferentes calcio y plomo) en las zonas pH medias for-

man carbonatos insolubles era de esperar que al emplear gases de síntesis, que contiene formaldehído como fuente de formaldehído para la obtención de formosa, los catalizadores utilizados se desactivarían rápidamente. Sorprendentemente se ha descubierto, sin embargo, que a pesar de las cantidades muy grandes de dióxido de carbono existentes (en el procedimiento continuo preferente según la presente invención se encuentra un exceso aproximadamente 300 hasta 600 veces molar de dióxido de carbono con respecto al catalizador de metal) no se presenta ninguna perturbación de la actividad catalítica de los iones de metal. Como más arriba se ha señalado posiblemente es responsable de esto la capacidad sorprendentemente alta de la formosa de formar complejos muy estables con los más distintos iones de metal.

Los líquidos empleados según la presente invención como medio de absorción para los gases de síntesis que contienen formaldehído contienen compuestos capacitados para la formación de endiol que, junto con los catalizadores de metal arriba descritos aceleran grandemente la autocondensación de formaldehído a formosa. Como tales co-catalizadores entran en principio en consideración compuestos arbitrarios que en la posición  $\alpha$  con respecto a una agrupación ceto o aldehído contengan un grupo hidroxilo, por ejemplo, también todos aquellos compuestos que en los procedimientos del actual estado de la técnica se han empleado como co-catalizador. Los compuestos  $\alpha$ -hidroxicarbonilo están, como es sabido, en un equilibrio tautómero con los endioles



En el esquema de fórmulas de arriba significan  $R_1$  y  $R_2$

5 hidrógeno, grupos alquilo, hidroxialquilo, polihidroxialquilo o arilo. Co-catalizadores de esta clase son, por ejemplo, glucosa, ácido ascórbico, fructosa, benzoina, glicolaldehído, glicerinaldehído, eritrosa, reductona y azúcar invertida, polisacáridos hidrolizados de las más distintas clases y endioles polímeros de alto peso molecular, tal y como se presentan según los nuevos resultados de investigación del solicitante en los azúcares caramelizados y en las formosas ramificadas que contienen grupos ceto y aldehído.

10 Co-catalizadores preferentes según la presente invención son, sin embargo, las formosas que se pueden haber obtenido según procedimientos de obtención arbitrarios. Las formosas contienen un gran número de endioles que aceleran extremadamente la autocondensación de formaldehído y que especialmente evitan el período de inducción que se presenta al principio de la formación de formosa.

15 Estos compuestos endiol pueden formar complejos muy estables con los más distintos metales, por ejemplo, plomo, calcio, magnesio, zinc, estaño, aluminio, bario, estroncio, manganeso, níquel, cobalto y talio.

20 Como más abajo se menciona con más detalle, las formosas se pueden emplear según la presente invención como co-catalizadores también en mezcla con mono- o polialcoholes arbitrarios. Como co-catalizador tienen especial preferencia las formosas que se caracterizan por las siguientes proporciones molares:

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

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

30

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

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

Estos co-catalizadores preferentes desarrollan su actividad catalítica ventajosamente también a valores pH inferiores a 7 bajo los cuales la reacción según Cannizzaro o bien las reacciones de amarilleamiento y caramelización se presentan en un volumen especialmente reducido, pudiéndose así obtener en caso deseado mezclas de formosa totalmente incoloras. En relación con esto han demostrado ser especialmente ventajosos, como co-catalizadores, las formosas que se han obtenido por condensación de formaldehído empleando plomo como catalizador. Tales mezclas de formosa incoloras se pueden también hidrogenar fácilmente y dan en la oxalquilación unos productos de color especialmente claro. Una ulterior ventaja de empleo de la formosa como co-catalizador es también la velocidad de absorción considerablemente más elevada o bien la capacidad de absorción de las soluciones de formosa acuosas con respecto al formaldehído gaseoso. Así pueden absorber, por ejemplo, soluciones acuosas al 10% de formosa en pocos minutos a 80 hasta 100°C aproximadamente un 40% de formaldehído, las soluciones acuosas al 75% de formosa bajo las mismas condiciones hasta aproximadamente un 60% en peso de formaldehído.

En caso dado se puede variar ulteriormente la proporción de mezcla de los distintos componentes de las formosas empleadas como co-catalizador mediante mezclas dirigidas de, por ejemplo, aldehído de glicerina, eritrosa, fructosa o bien gluco-

5 sa o miel de abejas. Como más abajo se menciona con más detalle, según la presente invención también es posible agregarle al co-catalizador hasta un 400% en peso de los más distintos alcoholes, aldehidos o cetonas (por ejemplo acetaldehido, isobutiroaldehido, butiroaldehido, metiletilcetona, acetona, dietilcetona, ciclohexanona o acetoacetato).

10 Entre los co-catalizadores preferentes según la presente invención se encuentran también las mezclas de hidroxicetonas, hidroxialdehidos, ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos cetocarboxílicos, tal y como se obtienen por oxidación parcial de polioles, que llevan grupos hidroxilo en como mínimo dos átomos de carbono adyacentes y poseen un peso molecular entre 62 y 250.

15 Aquí es inessential si la oxidación de los alcoholes polivalentes se efectua en una etapa de reacción totalmente independiente o directamente antes de la condensación según la presente invención o en el mismo preparado de reacción. Por razones prácticas es sin embargo preferente realizar esta reacción de oxidación en el curso del trayecto de mezcla hacia el  
20 recipiente de reacción para la condensación de formaldehido o, con especial preferencia, directamente in situ en el líquido de absorción que ya contiene el formaldehido.

25 La cantidad de alcohol o mezcla de alcohol parcialmente oxidado, de efecto co-catalítico se puede variar entre amplios límites en esta variante del procedimiento de la presente invención. Así se pueden producir, por ejemplo, ya con un 1% en peso de alcohol, referido al formaldehido empleado, en muchos casos cantidades de co-catalizador totalmente suficientes. Sin embargo es ventajoso el empleo de cantidades mayores (aproximadamente un 2 hasta 10% en peso, referido al for-  
30

maldehído en el líquido de absorción) de alcohol polivalente o mezcla de alcoholes, especialmente en la oxidación in situ para que ya al comienzo de la condensación de formaldehído se formen suficientes productos de oxidación de estos alcoholes para que estén disponibles como co-catalizador.

La cantidad de agente de oxidación a emplear está hacia arriba limitada por la cantidad de alcohol polivalente o mezclas de alcoholes presentes, ya que como co-catalizador (veáse más arriba) solamente actúan los alcoholes parcialmente oxidados (a hidroxialdehídos -cetonas y -ácidos carboxílicos), "Parcialmente oxidado" en el sentido de la presente invención significa que no más de un 85%, preferentemente menos de un 70%, con especial preferencia, menos de un 50% de todos los grupos hidroxilo de alcohol polivalente están oxidados. Naturalmente se puede emplear según la presente invención algo más de la cantidad máxima teóricamente calculada de estas cifras en agente de oxidación, ya que una parte del agente de oxidación se pierde por la reacción con el formaldehído, especialmente en la formación in situ preferente del co-catalizador.

Sin embargo no se debiera emplear más agente de oxidación al que corresponde teóricamente a la cantidad calculada para la oxidación de todos los grupos hidroxilo de alcohol polivalente a grupos ceto o bien carboxilo, ya que en caso contrario se desarrollan demasiadas reacciones secundarias que pudieran evitar el rendimiento total en productos de condensación de formaldehído.

Como límite inferior tampoco se debiera quedar por debajo, al igual que en el alcohol, de 0,001 equivalentes de agente de oxidación por mol de formaldehído, ya que entonces la proporción en productos de oxidación de efecto co-catalítico re-

sulta muy reducida.

Agentes de oxidación especialmente preferentes son el permanganato potásico y el óxido de plomo -(IV) (actúa simultáneamente como agente de oxidación y como catalizador. Asimismo es posible una oxidación anódica.

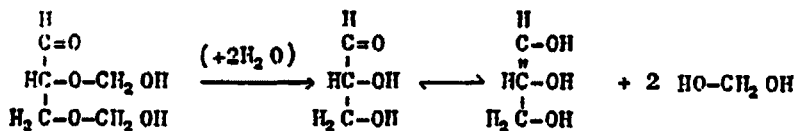
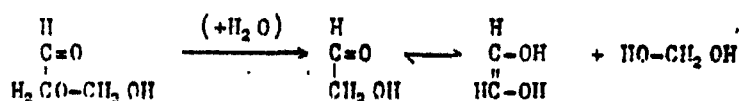
Más detalles respecto al empleo de alcoholes polivalentes parcialmente oxidados como co-catalizador para la obtención de formosa figuran en la publicación alemana DOS 2.714.084.

Como ya se ha mencionado más arriba, en principio es posible obtener el co-catalizador independientemente por oxidación parcial del compuesto polihidroxílico y agregarle entonces en la cantidad deseada al líquido de absorción. Sin embargo, frecuentemente los alcoholes polivalentes parcialmente oxidados no son estables al almacenamiento y tienden a reacciones de amarronamiento. Por esta razón ( y también por razones de sencillez) es conveniente reunir el alcohol polivalente y el agente de oxidación en el trayecto de mezcla (esto es inmediatamente antes de introducir en la columna de absorción) entre sí o bien agregar el agente de oxidación al líquido de absorción de agua, compuesto polihidroxílico como mínimo con dos grupos hidroxilo adyacentes y en caso dado catalizador. También cuando la oxidación se ejecute en una etapa independiente o en el trayecto de mezcla es preferente oxidar el alcohol polivalente en presencia del catalizador de metal. Posiblemente se recogan trabajando de esta manera los compuestos de endiol que se forman intermediariamente bajo formación de complejo por los iones de metal y se transformen así en una forma catalíticamente especialmente eficaz.

Además de la formosa y los productos de oxidación de alcoholes polivalentes arriba descritos entran en consideración

como co-catalizadores para la condensación de formaldehído, según la presente invención, preferentemente también los semiacetales en forma de miel, de buena fluidez, del formaldehído de polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas (especialmente de formosas).

Estos semiacetales forman en presencia de agua muy rápidamente un equilibrio de disociación con los correspondientes compuestos hidroxilo y el formaldehído libre y dan de esta manera también compuestos capacitados para la formación de endiol tal y como se explica en el ejemplo de los semiacetales del hidroxiacetaldehído y del glicerilaldehído



Si los semiacetales arriba descritos se emplean junto con monoalcoholes, (por ejemplo metanol, etanol, etilenglicolmonometiléter o etilenglicolmonoetiléter) ó polialcoholes se forman por transemiacetalización de estos mono- o polialcoholes también los hidroxialdehídos o bien hidroxicetonas libres que están en equilibrio tautómero con la forma endiol. Estos semiacetales de formosa líquidos, totalmente estables al almacenamiento, arriba descritos, se pueden obtener, por ejemplo, por mezcla de formosa con el semiacetal de formaldehído del metanol o por introducción de formaldehído gaseoso en la formosa. Los semiacetales de formosa se pueden obtener proporcionalmente también por restos de polioximetiléter.

El empleo de los semiacetales arriba descritos de los

hidroxialdehidos e hidroxicetonas como co-catalizador es especialmente ventajoso para la forma de procedimiento continua preferentemente según la presente invención en la obtención de la formosa, ya que en la fase inicial de la reacción se introduce una gran cantidad de formaldehido en la mezcla de reacción y por lo tanto se reduce considerablemente el tiempo hasta que se presente un equilibrio de flujo estacionario.

También se pueden agregar como co-catalizadores al líquido de absorción los polihidroxi aldehidos y -cetonas, especialmente formosas, tratadas previamente por via térmica y/o con pequeñas cantidades de bases (por ejemplo hidróxidos alcalinos o aminas terciarias). Bajo reacciones de transposición y de deshidratación se forman en tales azúcares previamente tratados unos condensados rojizos hasta rojizo-marrones, de alto peso molecular, con enlaces dobles conjugados, así como posiblemente también estructuras alena cuya constitución exacta aún no ha sido investigada.

Como se ha descubierto son para el procedimiento de la presente invención agentes de absorción especialmente adecuados con eficacia co-catalítica también todos los azúcares invertidos naturales, es decir, las mieles de abeja de las más distinta clase tal y como se obtienen en la naturaleza por regla general con contenidos de agua de aproximadamente un 10 hasta 20% en peso y contenidos de nitrógeno de aproximadamente un 0,2 hasta 0,8% en peso. Diluyendo con agua y/o alcoholes, tal como por ejemplo metanol, etilenglicol o propilenglicol se pueden ajustar estas clases de miel a las concentraciones preferentes según la presente invención para el líquido de absorción de aproximadamente un 3 hasta 70% en peso, con especial preferencia un 10 hasta 60% en peso.

Como líquidos de absorción según la presente invención

sin embargo también entran en consideración, por ejemplo en forma de soluciones al 5 hasta 80% en agua y/o mono- o poli-  
alcoholes, preferentemente etilenglicol, con viscosidades desde aproximadamente 2 hasta 1000 mPas, las soluciones de  
5 azúcar invertida artificial, es decir, los hidrolizados de di- y/o polisacáridos aribtrarios, por ejemplo, de azúcar de caña, mezclas de azúcar de caña y azúcar invertida, hidrolizados de trehalosa, (disacárido) maltosa o isomaltosa, los hidrolizados de fécula de maiz y de patata, y las sustancias  
10 de pectina, (amilosa y amilopectina), celobiosa y lactosa (= azúcar de leche), los hidrolizados de galactosa, las mezclas de glucosa, los hidrolizados de rafinosa (trisacárido), los hidrolizados de celulosa, los hidrolizados de dextrinas, en caso dado en mezcla con dextrinas no hidrolizadas, los hidrolizados de las dextrinas según Schardinger (dextrinas cíclicas), los hidrolizados del glicogeno, los hidrolizados del ácido flucosa-6-fosfórico, los hidrolizados de glucosa - 1 - fosfato (Cori-éster), el fructosa-6-fosfato, las sustancias pectínicas degradadas, (ácido poligalacturónicos), las gluco-  
15 samidas degradadas, los hidrolizados de residuos de melaza, etc,

También los extractos acuosos y alcalinos de hidrolizados de homogenizados celulares vegetales y/o de biomasas han demostrado ser excelentes líquidos de absorción con efecto co-catalizador para la transformación del formaldehido en mezclas  
25 de formosa-azúcar, por ejemplo, los ácidos oligo-ribonucleícos, solubles degradaso, y los ácidos desoxiribonucleícos y sus mezclas, adenosin - fosfato, adenosintrifosfato, uridintrifosfato, citidintrifosfato, o bien sus sales de calcio, plomo, talio, zinc, bario, estaño y magnesio.

30 La deshidrolizados se pueden obtener en forma sencilla

mediante hidrólisis ácida de material vegetal arbitrario, preferentemente por hidrólisis de levaduras de toda clase, por ejemplo, levadura para el pan, además de biomásas de procesos de fermentación industriales arbitrarios, ya que todas las biomásas en sus ácidos desoxiribonucleícos y ácidos ribonucleícos presentan composiciones similares con respecto a las proporciones de ribosa y desoxiribosa y, además, en todos los productos de partida vegetales y de biomásas están presentes los mono-, oligo- y polisacáridos como materias de reserva que por hidrólisis se pueden transformar en compuestos solubles, co-catalíticamente activos.

Como se ha descubierto sorprendentemente, como líquidos de absorción con alto efecto co-catalítico también son adecuados para la síntesis de formosa según la presente invención los derivados de azúcar de composición aún ampliamente desconocida, tal y como se obtienen por la así llamada reacción según "Maillard". Como es sabido conduce la reacción según Maillard catalizada por ácidos o bases de azúcares con grupos amino primarios o secundarios, por ejemplo, de aminoácidos, proteínas, etanolamina, etc, a sustancias intensamente teñidas que en la etapa previa aún son solubles en agua. La reacción según Maillard se conoce también en la literatura bajo la denominación "amarronamiento no enzimático de azúcares" (véase *Advances in Protein Chemistry*, volumen 29, 1975, página 185, Academic Press).

Los líquidos empleados según la presente invención como medio de absorción para el formaldehído del gas de síntesis contiene un 0,1 hasta 90% en peso, preferentemente un 3 hasta 70% en peso, con especial preferencia un 10 hasta 60% en peso, de compuestos capacitados para la formación de endiol, como cata-

lizador en forma de soluciones acuosas o alcohólicas. Como com-  
ponente alcohol en estas soluciones entran en consideración  
tanto los mono- como también polialcoholes (por ejemplo,  
etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpro-  
pano, sorbita o pentaeritrita).

5

10

15

20

25

30

En la variante del procedimiento continua, preferente  
según la presente invención, en la cual el líquido de absor-  
ción se bombea en contracorriente con respecto al gas de sín-  
tesis que contiene formaldehído se emplean convenientemente  
mayores concentraciones del co-catalizador a como son neces-  
arias en la variante de procedimiento discontinua en la cual  
el gas de síntesis se deja fluir hasta su saturación a tra-  
vés de un líquido de absorción en reposo. La concentración del  
líquido de absorción en co-catalizador en el procedimiento  
continuo asciende aproximadamente a un 3 hasta 90% en peso,  
preferentemente un 20 hasta 70% en peso, con especial pre-  
ferencia a un 40 hasta 60% en peso. Por lo general es sin em-  
bargo preferente, en todas las variantes del procedimiento de  
la presente invención emplear concentraciones lo más altas po-  
sibles de co-catalizador en el medio de absorción ya que de  
esta manera se eleva extremadamente la capacidad de absorción  
del líquido para el formaldehído y también las velocidades  
de la formación de formosa (también en presencia de solo can-  
tidades reducidas en catalizador de metal ) de manera que el  
formaldehído que proviene del gas de síntesis en promedio ya  
se ha transformado casi cuantitativamente en formosa después  
de unos 8 a 12 minutos.

Como ya se ha mencionado repetidas veces pueden con-  
tener los líquidos de absorción según la presente invención  
también un 0 hasta aproximadamente un 60% en peso, preferente-

mente un 10 hasta 40% en peso, de mono- o preferentemente polialcoholes con un peso molecular entre 32 y unos 400, o bien también polioles con un peso molecular entre 400 y 10.000, sin que por ello se perjudique la absorción del formaldehído y su transformación irreversible en formosa. La capacidad de absorción del agente de absorción se aumenta, por el contrario por la adición de tales compuestos hidroxilo, considerablemente ya que como más arriba se ha explicado el formaldehído se liga muy rápidamente reversible en forma de grupos semiacetal. Debido a esta formación de semiacetal se reduce considerablemente también la presión de vapor del formaldehído sobre el líquido de absorción, lo que conduce a su vez a una absorción casi cuantitativa del formaldehído del gas de síntesis después de pasar solo una vez por el líquido de absorción. Además, mediante la adición de alcohol se reduce la viscosidad del líquido de absorción o bien también la de los productos finales, lo que es ventajoso para la ulterior elaboración.

Mono-y polialcoholes adecuados, con un peso molecular entre 32 y 400 son, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, los butanoles isómeros, 2-etilhexanol, todos los compuestos polihidroxílicos ya descritos detalladamente más arriba para la obtención de los co-catalizadores por oxidación parcial de polioles, especialmente etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, formita, dietilenglicol, trietilenglicol, propandiol-(1,2), propandiol-(1,3), butandiol-(1,4), N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, etilendiamina oxetilada o bien propoxilada, hidrazina oxetilada o propoxilada o hidrazina sustituida (por ejemplo, N,N-dimetil- ó dietilhidrazina) así como también polialcoholes insolubles en agua pero emulsionables, tales como aceite de ricino, hexantriol y 2-etilhexandiol-(1,3), así como

los productos de oxetilación y propoxilación de todos los mono- y polialcoholes mencionados. Policoles adecuados con un peso molecular entre 400 y 10.000 son los compuestos polihidroxicos en sí conocidos por la química de los poliuretanos, tal y como se mencionan en detalle, más abajo.

En la obtención de formosa en líquidos de absorción que contienen tales mono- o bien polialcoholes se pueden obtener, a continuación de la formación de formosa por cambio del valor pH a aproximadamente 1 hasta 3 bajo eliminación de agua, mezclas de formosa acetalizadas, cetalizadas o parcialmente acetalizadas.

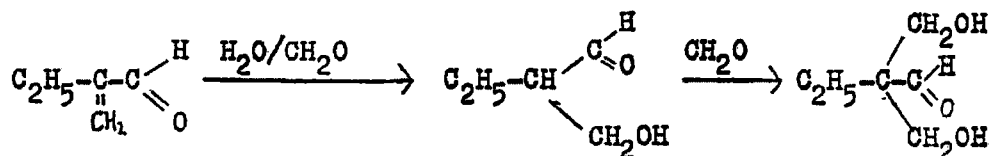
Naturalmente se pueden mezclar con el líquido de absorción también los semiacetales de todos los alcoholes arriba mencionados.

La adición de alcoholes o bien semiacetales a los líquidos de absorción no solo aumenta su capacidad de absorción con respecto al formaldehído sino que también facilita la eliminación del agua de las mezclas de formosa extraídas en forma continua de las columnas de absorción en el procedimiento continuo. La razón de esto es la disminución de la viscosidad de la formosa con lo cual se permite una eliminación cuidadosa de los productos de reacción en vacío o bien en evaporadores de capa delgada. Debido a su baja viscosidad se pueden mezclar con una formosa así modificada mayores cantidades de materiales de carga, tales como por ejemplo polimetilénúreas (condensados de aminoplasto) hidratos de arcillas, criolita, carbonato de calcio, silicatos, cuarzo molturado, sulfato de calcio, óxidos de antimonio, condensados de melamina-formaldehído, condensados de diciandiamida, colorantes, etc. En el caso de emplear semiacetales básicos en el líquido de absorción se

eleva fuertemente la reactividad de las mezclas de formosa-poliol obtenidas con respecto a los poliisocianatos.

Además de los hidroxialdehidos e hidroxicetonas capacitadas para la formación de endiol se pueden mezclar con el líquido de absorción también un 1 hasta 50% en peso, preferentemente un 5 hasta 20% en peso de aldehidos o cetonas que no lleven ningún grupo hidroxilo en el átomo de carbono en la posición  $\alpha$ . Estos aldehidos o cetonas están a su vez capacitados, cuando contienen grupos hidroxilo en otros átomos de carbono, también para la formación de semiacetal y para la ulterior condensación de aldol, o bien también es posible una reacción cruzada según Cannizzaro en los grupos aldehido. Ejemplos de ellos son el acetaldehido, acetona, propionaldehido, butiroaldehido, isobutiroaldehido, metiletilcetona, ciclopentanona, ciclohexanona, mesitilóxido, isoforona, acetofenona, así como sus derivados metilólicos, tal y como se obtienen por aldolización parcial o total, catalizada por bases, con formaldehido en los átomos de carbono que se encuentran en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo ceto.

Con el líquido de absorción también se pueden mezclar los productos secundarios de la obtención industrial de trimetilolpropano a partir de aldehido de ácido butírico y formaldehido, tal como por ejemplo 2-etilacroleina, donde, por ejemplo, 2-etilacroleina, en presencia de catalizadores de amina terciaria, tal como triisobutilamina, se transforma en 2,2-dimetilolalcanal.



También estos aldehidos y cetonas metiloladas conducen a una disminución ventajosa de la viscosidad de las formas obtenidas según la presente invención.

Según una ulterior variante preferente del procedimiento de la presente invención se le pueden agregar al líquido de absorción un 1 hasta 50% en peso, preferentemente un 10 hasta 40% en peso de compuestos capacitados para la formación de aminoplasto, por ejemplo, úrea, úreas sustituidas, simétricas o asimétricas, tales como N,N-dimetil (o bien -dietil o -dibutil)-úrea, tiourea, diciandiamida, melamina, oxamida, etilenúrea,  $\epsilon$ -caprolactama, pirrolidona-(2), acetilendiureina y los compuestos N-metilálicos de todos estos monómeros de aminoplasto. En relación con esto tienen especial preferencia la úrea y  $\epsilon$ -caprolactama.

Los mencionados formadores de aminoplasto están, en presencia de agua y formaldehído, como es sabido en equilibrio con los correspondientes compuestos de N-metilol. En los márgenes pH mantenidos según la presente invención se presenta el equilibrio de disociación tan rápidamente que también el formaldehído ligado al grupo N-metilol se transforma cuantitativamente en formosa. Las mezclas de formosa obtenidas según esta variante de procedimiento contienen después de su deshidratación grandes concentraciones de monómeros de aminoplasto, con lo cual se baja ventajosamente en forma drástica su viscosidad. En la reacción con poliisocianatos en presencia de agentes de propulsión se forman de tales formas modificadas materiales espumados duros de poliuretano con muy alta resistencia a la inflamación.

Mediante adición de cantidades catalíticas de cianuros, por ejemplo, cianuro sódico, cianuro de cobre-(I), cianuro

potásico, cianuro de calcio o cianuro de plomo-(II) se pueden enriquecer las formosas obtenidas según la presente invención con ceto-azúcares que se forman por condensación de aciloina obteniéndose así productos que presentan mayores proporciones de azúcares con 7 hasta 10 átomos de carbono. Preferentemente se emplean para esta finalidad un 0,05-1% de cianuro, referido a la mezcla de reacción.

Durante o después de la formación de formosa se pueden agregar también aminas terciarias de las más distintas clases en mayores concentraciones (0,2-8% en peso, preferentemente 1-3% en peso, referido a la totalidad de la mezcla de reacción) sí (especialmente en la elaboración de los productos del procedimiento) intencionadamente se desean lograr reacciones de transposición y de deshidratación de la formosa a azúcares rojizos y bien rojizos-marrones caramelizadas. En esta variante del procedimiento se forman azúcares de alto peso molecular con enlaces dobles conjugados como ya se han descrito más arriba como posibles co-catalizadores para el procedimiento de la presente invención. Tales azúcares caramelizados son excelentemente adecuados para la obtención de materiales espumados de poliuretano de difícil inflamación.

Para el 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 etileno u olefinas superiores o dime-

tiléter con aire u oxígeno o bien gases oxigenosos en catali-  
zadores adecuados. Estos gases de síntesis industriales contie-  
nen por lo general como componentes principales un 20 hasta  
70% en volúmen de nitrógeno, un 1 hasta 20% en volúmen de  
5 formaldehído, un 1 hasta 10% en volúmen 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 residua-  
les de productos de partida o también de productos secundarios,  
10 tales como por ejemplo metanol, metano, etileno, olefinas  
superiores, formiato de metilo, dimetiléter, así como aceta-  
les y semiacetales del formaldehído. El oxígeno residual en  
caso dado contenido en los gases de síntesis puede servir  
directamente como agente de oxidación en aquella variante del  
15 procedimiento de la presente invención en la cual el co-cata-  
lizador se obtiene directamente in situ por oxidación de polio-  
les con como mínimo dos grupos hidroxilo en átomos de carbono  
adyacentes. Frecuentemente tienden sin embargo las mezclas de  
formosa a reacciones de amarronamiento en presencia de oxí-  
20 geno; según la presente invención tienen por lo tanto prefe-  
rencia los gases de síntesis libres de oxígeno.

Los gases de síntesis que se obtienen en la obtención  
industrial de formaldehído pueden emplearse en el procedimiento  
de la presente invención sin embargo también en estado en bruto,  
25 es decir, sin ninguna etapa de purificación anticonectada, lo  
que por razones económicas es especialmente ventajoso. Como  
más arriba se ha explicado las grandes cantidades de dióxido  
de carbono existentes generalmente en los gases de síntesis  
sorprendentemente no perturban la formación de formosa.

30 Como ya se ha mencionado repetidas veces el procedimien

to de la presente invención se puede realizar tanto en forma discontinua como también, preferentemente, en forma continua. En todos los casos puede estar aquí el líquido de absorción aún libre de catalizador o, preferentemente, ya contener el catalizador de metal en forma disuelta o bien suspendida. El procedimiento de la presente invención se realiza por lo general a presión normal. Cuando por razones técnicas de aplicación se deseen reacciones fuertes de caramelización u otras reacciones secundarias, tales como por ejemplo transposiciones y condensación de azúcares, también es posible trabajar a presión más elevada y temperaturas de 110 - 150°C (tienen preferencia en relación con esto presiones de 5-150 bar, especialmente 10-70 bar); naturalmente se puede realizar el procedimiento de la presente invención sin embargo también a presión más reducida con gases de síntesis enfriados bruscamente. La temperatura del líquido de absorción se encuentra por lo general entre 70 y 110°C, preferentemente entre 80 y 100°C. En casos especiales puede ser sin embargo preferente desarrollar la formación de formosa a temperaturas más bajas, por ejemplo, entre 10 y 55°C, preferentemente entre 15 y 50°C. Los gases de síntesis se introducen por lo general en las columnas de absorción a una temperatura de unos 90 hasta 250°C, preferentemente 100 hasta 140°C. La reserva térmica de los gases de síntesis (que en su obtención se obtiene enfriados bruscamente a una temperatura de unos 300°C) o bien la cantidad de calor que se libera en la formación de formosa, se puede aprovechar en forma ahorradora de energía para la deshidratación parcial de los productos del procedimiento. De gran ventaja es en relación con esto el efecto arrastrador para el agua de los grandes volúmenes de gas inerte existentes en el gas de síntesis.

La cantidad de calor que se libera se puede alimentar sin embargo también a los distintos circuitos de la obtención del formaldehído, por ejemplo, a los circuitos evaporadores para metanol y/o agua, aprovechandose en forma óptima la energía  
5 térmica que se obtiene en la fabricación de formaldehído o bien en la formación de formosa.

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 descando. Para acelerar el  
10 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 cata-  
15 lizadores 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  
20 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  
25 líquido de absorción, de una solución acuosa de formaldehído y de los semiacetales del formaldehído con el alcohol, que se encuentra 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 formosa  
30 ya durante la absorción de formaldehído. La ventaja de este mo-

do de trabajo consiste en que mediante un volúmen dado 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, como ya se ha mencionado, desarrollar el procedimiento de la presente invención en forma continua. Para ello se mantiene el circuito del líquido de absorción y el líquido de absorción se conduce convenientemente en contracorriente con respecto a los gases de síntesis calientes. Pero también en esta variante preferente del procedimiento es ventajoso, para facilitar el intercambio, el emplear como columnas de absorción las columnas con cuerpos de relleno, fotos de campana, fondos de tamiz o de película de riego en sí conocidas; naturalmente también se pueden emplear columnas de burbujas para el procedimiento de la presente invención. 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 po-

lihidroxílico 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. El producto de reacción abandona el aparato por 6.

También en la variante del procedimiento continua se puede, como ya se ha mencionado, agregar el catalizador ya al líquido de absorción de manera que la absorción del formaldehído y la condensación del formaldehído a formosa se desarrollan simultáneamente; pero también es posible dosificar el catalizador solo después de la extracción del producto (esto es, por ejemplo en la posición 5 de la figura 1) de manera que la formación de la formosa se desarrolla esencialmente fuera del circuito.

En la variante continua del procedimiento de la presente invención se debe 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 rebombeado, que contiene el co-catalizador, el agua, así como en caso dado alcoholes mono- o polivalentes, el catalizador y ulteriores aditivos en las proporciones cuantitati-

vas arriba indicadas. Durante esta fase de iniciación se eleva la concentración en formaldehído libre y, en caso dado, (en presencia de catalizadores en el líquido de absorción) en formosa hasta que finalmente se alcanza un equilibrio de flujo entre la cantidad de formaldehído introducido a través del gas de síntesis y el producto de reacción retirado del circuito. La duración de esta fase inicial depende, además del volúmen 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 inicial se puede acortar considerablemente si al líquido de absorción desde un principio, se le agrega tanta formosa y solución acuosa de formaldehído como corresponde al estado estacionario. Preferentemente se mezcla la solución de co-catalizador por lo tanto antes de su utilización como líquido de absorción con una solución acuosa, caliente, aproximadamente al 30 hasta 60% en peso de formaldehído. Aquí es sorprendente que normalmente se pueda mezclar soluciones al 60% de formaldehído, totalmente inestables, con soluciones acuosas de formosa o azúcar invertida sin que se precipite, tampoco en huellas,  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihidroxi polioximetileno (para-formaldehído) insoluble.

Según la composición de partida del líquido de absorción y las dimensiones del reactor dura la fase inicial desde pocos segundos hasta dos horas, en la mayoría de los casos 1 hasta 60 minutos.

Debido a la capacidad de absorción extraordinariamente alta de las soluciones de co-catalizador para formaldehído (especialmente cuando contienen formosa y/o otros azúcares y/o alcoholes) y la condensación que se desarrolla muy rápidamente del formaldehído a formosa se pueden emplear por unidad

de volumen de líquido de absorción y por unidad de tiempo unos volúmenes extraordinariamente grandes de gas de síntesis que contenga formaldehído. Así es por ejemplo totalmente posible conducir a través de una solución de formosa acuosa aproximadamente al 50%, conducida en circuito, con un volumen de 30 litros por hora, unos 20 m<sup>3</sup> de gas de síntesis (de él aproximadamente 4 m<sup>3</sup> de formaldehído) sin que en la cabeza de la columna de absorción se observen cantidades apreciables de formaldehído libres en los gases de salida (véase ejemplo 1).

La concentración de formaldehído estacionaria en el líquido de absorción depende, naturalmente, por una parte, de la variante de procedimiento seleccionada (formación de formosa simultáneamente con la absorción de formaldehído o una vez fuera del aparato de absorción) y, por otra parte de los parámetros del proceso (volumen de gas de síntesis empleado por unidad de tiempo; volumen total del líquido de absorción, tiempo de residencia medio del líquido de absorción en la columna de absorción; concentración del catalizador o bien co-catalizador en el líquido de absorción; empleo simultáneo de alcoholes en el líquido de absorción; temperatura; presión). Por lo general se encuentra sin embargo la concentración de formaldehído estacionaria en la columna de absorción (al emplear simultáneamente catalizadores en el líquido de absorción) en aproximadamente un 0,5 hasta 10% en peso, con especial preferencia entre 1 y 5% en peso. Si el catalizador se agrega fuera del circuito del líquido de absorción, entonces naturalmente también es la concentración estacionaria de formaldehído en el circuito más alta y se encuentra en aproximadamente un 2 hasta 70% en peso, preferentemente en un 10 hasta 50% en peso.

Análogo a esto es también la concentración de la

formosa en el líquido de absorción dependiente de la variante de procedimiento seleccionada; si el líquido de absorción contiene ya un catalizador de metal, desarrollandose por lo tanto simultáneamente la formación de formosa y la absorción de formaldehído, se puede ajustar ventajosamente el líquido de absorción a un contenido en formosa de aproximadamente un 20 hasta 90% en peso, preferentemente un 30 hasta 70% en peso, con especial preferencia un 40 hasta 60% en peso; si por el contrario el catalizador se agrega fuera del circuito del líquido de absorción, entonces éste puede contener también cantidades relativamente reducidas de co-catalizador, esto es como mínimo un 0,1% en peso, preferentemente más de un 3% en peso, con especial preferencia más de un 5% en peso. También en este caso es sin embargo preferente que el líquido de absorción ya contenga cantidades lo más altas posible de formosa y/o de alcoholes mono- o polivalentes, para que el producto de reacción se obtenga en forma lo más concentrada posible.

En estado estacionario se evapora a la temperatura preferente del procedimiento de unos 80 hasta 100°C aproximadamente un tercio del agua que proviene del gas de síntesis por el calor de reacción que se libera o bien es arrastrado por los gases inertes. El restante contenido de agua de los gases de síntesis se encarga de una concentración constante de formosa en el líquido de absorción dentro de los límites preferentes arriba indicados. Después de alcanzarse el estado estacionario solo se necesitan agregarle al gas en circuito, independientemente del gas de síntesis, una base inorgánica u orgánica para mantener el pH deseado así como, en caso dado, catalizador, alcoholes y ulteriores aditivos en tales cantidades de manera que se puedan retirar en forma continua del cir-

cuito junto con los productos de reacción.

5 El pH dentro del líquido de absorción se puede variar dentro de amplios límites en la variante preferente del procedimiento continuo donde la absorción de formaldehido y la formación de formosa se desarrollan simultáneamente. Por lo general se mantiene un pH de 3 a 10, tiene sin embargo preferencia el margen entre 6 y 8. Con valores pH inferiores (pH inferior a 4,5) se presentan reacciones secundarias (por ejemplo, acetalizaciones); este margen por lo tanto se evi-  
10 tará, pero puede ser sin embargo interesante para fines especiales cuando se deseen obtener en forma dirigida formosas así modificadas. Es sorprendente que según la presente invención también se puede trabajar en zona debilmente básica sin que en la formosa se presente una tendencia digna de mención a reacciones de amarronamiento.  
15

Preferentemente se desarrolla según la presente invención la absorción y condensación simultánea del formaldehido a formosa a presión normal, y esto a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción. Esto tiene la ventaja que,  
20 como ya se ha mencionado, la elevada energía térmica de la formación de formosa de aproximadamente 6,6 kilocalorias por mol de formaldehido, así como el efecto de arrastre de los gases inertes se pueden utilizar para separar por destilación considerables cantidades de agua por la cabeza de la columna de absorción, con lo que las soluciones de formosa que se  
25 forman se concentran en forma ahorradora de energía. También las soluciones acuosas de formosa al 60 hasta 80% en peso (especialmente en mezcla con semiacetales o bien los demás aditivos reductores de la viscosidad arriba mencionados) poseen  
30 viscosidades aún muy bajas, por lo que se pueden bombear bien

5 y liberar en forma cómoda en intercambiadores de aniones del catalizador metálico. Los gases residuales calientes que contienen vapor de agua caliente se emplean en forma conveniente directamente para el calentamiento del metanol o bien mezclas de metanol/agua, tal y como se necesitan para la obtención de los gases de síntesis en los reactores de formaldehído. Mediante el procedimiento de la presente invención es por lo tanto posible obtener formosa en forma extraordinariamente económica bajo aprovechamiento tanto de la energía térmica de los gases de síntesis como también del calor de reacción de la formación de formosa.

10 Según la presente invención es, sin embargo, también posible trabajar en la zona de presión de unos 10 hasta 400 mbar, preferentemente 12 hasta 20 mbar, conduciéndose los gases de síntesis que contienen el formaldehído en la columna de absorción en contra de la solución de absorción calentada a la correspondiente temperatura de ebullición más baja (unos 15 45 hasta 55°C). La ventaja de esta variante del procedimiento consiste en que los gases de salida en este caso contienen cantidades de agua muy grandes con un contenido residual de formaldehído extremadamente pequeño. La velocidad de formación de formosa ralentizada se puede compensar en esta forma del procedimiento condensando las soluciones de formaldehído aún relativamente ricas en formaldehído a continuación a presión normal (fuera del circuito) en una cascada de calderas provistas de agitadores, o bien en un tubo de flujo de reacción, hasta la transformación de formaldehído deseada.

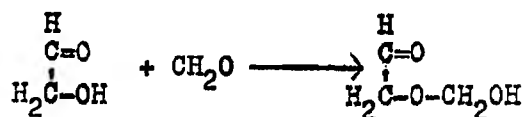
20 En forma análoga también es posible, al trabajar bajo presión normal, mantener el tiempo medio de residencia del líquido de absorción tan breve que el formaldehído que provie

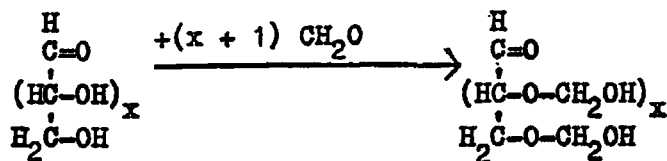
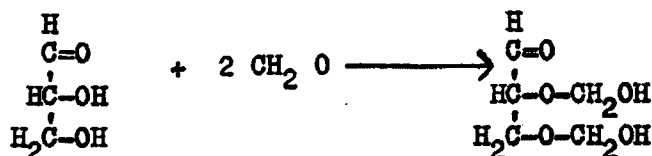
25

30

ne del gas de síntesis no se transforme totalmente, sino solo por ejemplo en un 30 hasta 50% en peso dentro del circuito en formosa y la cantidad restante del formaldehído se transforme fuera del circuito en un recipiente de ulterior reacción (D en la figura 1) en formosa. Para fines especiales (por ejemplo cuando la formosa se ha de emplear como fuente de carbohidrato para microorgsnismos), deberá contener la formosa esencialmente polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas con grupos aldehído o cetona libres, aún no reducidos, o bien sus formas de ciclosemiacetal. Eneste caso es ventajoso mantener en el procedimiento de la presente invención en la absorción del formaldehído de los gases del proceso una temperatura considerablemente inferior (preferentemente 10 hasta 50°C) y seguir condensando las cantidades aún relativamente grandes así obtenidas de soluciones conteniendo formaldehído a continuación en un reactor independiente fuera del circuito del líquido de absorción a unos 30 hasta 55°C, con lo que las reacciones de reducción por reacción cruzadas según Cannizzaro se pueden inhibir fuertemente.

Si el líquido de absorción no contiene ningún catalizador entonces se forman primeramente, como ya se ha mencionado más arriba, en equilibrio con el formaldehído disuelto en el agua, los semiacetales de los compuestos hidroxilo existentes en el líquido de absorción, por ejemplo, aquellos de las fórmulas siguientes:





5  
10  
Como en presencia de agua el equilibrio de disociación entre estos semiacetales y el formaldehído libre se ajusta muy rápidamente se forma también de tales mezclas, después de agregar el catalizador de metal, a 70 hasta 110°C, preferentemente 80 hasta 100°C, con especial rapidez la formosa donde los polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas que se forman en la disociación de los semiacetales, capacitados para la formación de endiol, desarrolla su total actividad co-catalítica.

15  
20  
25  
En aquella variante del procedimiento de la presente invención donde la absorción de formaldehído y la formación de formosa se desarrollan consecutivamente se ajusta el pH mediante adición controlada del catalizador de metal o mediante adición continua de pequeñas cantidades de bases inorgánicas u orgánicas, hasta una transformación de formaldehído del 10 hasta 60%, preferentemente 30 hasta 50%, preferentemente a aproximadamente 6,0 hasta 8,5, especialmente 6,4 hasta 7,0, y a continuación, hasta interrumpir la reacción de condensación a 4,0 hasta 6,5, preferentemente 5 hasta 6. Naturalmente también es sin embargo posible, en la variante del procedimiento especialmente preferente según la presente invención en la cual la formación de formosa se desarrolla en forma continua ya en el líquido de absorción, ajustar mediante adición contro-

lada de bases en distintos lugares del circuito del líquido de absorción un perfil del valor pH similar en el circuito (especialmente en el recipiente de residencia C en la figura 1).

5 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, 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 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 fácilmente 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.

Para gobernar el pH se pueden emplear según la presente invención bases inorgánicas u orgánicas arbitrarias. Bases inorgánicas preferentes son los óxidos e hidróxidos de los

metales alcalinos y alcalinotérreos, con especial preferencia el hidróxido sódico y cálcico. Bases orgánicas adecuadas, son, por ejemplo, urotropina, piridina,, aminas secundarias y terciarias así como los así llamados complejos de "éteres de corona" de metales alcalinos. Como ejemplos de aminas terciarias sean mencionadas trietilamina, tri-n-butilamina, dimetilbencilamina, dietilaminoetanol, hexahidrotiazinas de aminas alifáticas o cicloalifáticas primarias y formaldehído, así como los productos de oxetilación o propoxilación de etilendiamina, ciclohexilamina, anilina, etc.

Por sobresodificación de los hidróxidos mencionados o bien bases orgánicas se pueden lograr en forma dirigida reacciones de transposición o bien de caramelización durante la formación de formosa o bien también a continuación de ella, con lo que se forman derivados de azúcar amarillos hasta marrón rojizo, tal y como se discutieron más arriba en los cocatalizadores. Por lo general se mantiene para ello un pH desde unos 7,5 hasta 10,5, preferentemente 8,5 hasta 10. Los azúcares caramelizados así obtenidos son valiosos productos de partida para la obtención de materiales espumados de poliuretano resistentes a la inflamación.

A la inversa, también es posible acidificar las mezclas de producto durante o después de la formación de formosa (a valores pH de aproximadamente 1 hasta 3), con lo que bajo disociación de agua, en caso dado en presencia de ácido bórico como catalizador, se forman acetales intra- o bien intermoleculares.

Tales productos finales modificados por formación de acetal tienen ventajosamente viscosidades más reducidas, con lo que se mejora considerablemente su miscibilidad o bien emul-

sionabilidad con los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular empleados en la obtención de poliuretano.

5 Como ya se ha mencionado se presentan en la formación de formosa grandes calores de reacción por lo que la solución de absorción se puede mantener durante toda la duración de la reacción sin alimentación exterior de calor bajo ligera ebullición, (las cantidades de calor mayores que se presenten eventualmente al trabajar en la zona básica o bien con alta concentraciones de catalizador o de co-catalizador, 10 que pudieran conducir a una fuerte ebullición, se pueden evacuar fácilmente por enfriamiento externo). En los márgenes pH preferentes arriba indicados la velocidad de reacción es ventajosamente aún lo suficientemente lenta para que en cualquier momento deseado sea posible una interrupción de la reacción 15 mediante enfriamiento externo o adición de ácidos, cuando se desee un correspondiente contenido residual de formaldehído o bien la correspondiente distribución de productos. En los márgenes pH preferentes indicados (5 hasta 7) se puede regular la velocidad de reacción muy fácilmente ya mediante reducida 20 variación del pH.

Especialmente cuando se emplean los catalizadores preferentes (compuestos de calcio y de plomo) se obtienen policoles de peso molecular relativamente alto, según la presente invención, hidroxialdehídos e hidroxicetonas (principalmente con 5 y 6 átomos de carbono) sin reacciones secundarias molestas, coloreantes, si la reacción de condensación del formaldehído se deja desarrollar hasta un contenido residual en formaldehído de 0 a 1,5%, y solo entonces, se interrumpe por enfriamiento y/o desactivación del catalizador. Las 25 mezclas de producto así obtenidas están esencialmente libres 30

de formaldehído. Sorprendentemente se evita también en esta reacción casi cuantitativa del formaldehído ampliamente la reacción indeseada según Cannizzado, reductora de la formación de hidroxialdehídos y -cetonas, del formaldehído consigo mismo (desproporcionación en metanol y ácido fórmico).

Sí la autocondensación del formaldehído no se desarrolla totalmente sino la reacción se interrumpe con contenidos residuales de formaldehído entre 0 y 10% en peso, preferentemente 0,5 y 6% en peso, se forman las distribuciones de producto diferentes deseadas, tal y como son necesarias para un determinado terreno de aplicación. Como muestran los análisis cromatográficos de gas de las mezclas de producto hidrogenadas y sililizadas, que se obtienen de esta manera, la distribución de productos es totalmente reproducible con un contenido residual del formaldehído determinado y una determinada conducción del pH, tanto en el margen de los compuestos con 2 hasta 4 átomos de carbono, como también en la zona de los compuestos con 5 y más átomos de carbono. Esto no era de esperar teniendo en consideración el gran número de reacciones que en la condensación de formaldehído se desarrollan simultáneamente y una al lado de otra, tal y como se describieron inicialmente en forma de ejemplo.

Sí, por ejemplo, la síntesis de formosa se interrumpe cuando en la mezcla de reacción aún se encuentra un 8% en peso de formaldehído libre, entonces contiene el producto que se forma solo una proporción muy reducida de compuestos con 6 o más átomos de carbono (aproximadamente un 7% en peso). Por el contrario, la proporción en compuestos que después de la reducción contienen dos grupos hidroxilo ha subido aproximadamente a un 15% en peso, la proporción en compuestos con 3

5 grupos hidroxilo en la forma reducida a aproximadamente un 20%, la proporción en compuestos con 4 grupos hidroxilo a un 30% y la proporción en compuestos con 5 grupos hidroxilo a aproximadamente un 25%. Como más abajo se explica con detalle se pueden aprovechar el contenido residual de formaldehído en las mezclas de reacción para un gran número de reacciones ulteriores o bien de modificación con formosa y/o ulteriores aditivos. Naturalmente se puede agregar aquí en forma dirigida también formaldehído, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas.

10 Por ejemplo se puede tratar ulteriormente la solución de formosa bajo adición de una base inorgánica así como, en caso dado, formaldehído en exceso durante unos 30 min. hasta 12 horas a 10 hasta 100°C, preferentemente 30 hasta 60°C, 15 manteniendo un pH de 9 hasta 13, preferentemente 10 hasta 11. Mediante la reacción cruzada según Cannizzaro que así se presenta se reducen los grupos carbonilo a grupos hidroxilo. Bases inorgánicas preferentes en relación con esto son los hidróxidos del sodio, potasio, calcio y bario, así como los complejos de 20 éter de corona de átomos alcalinos. La reacción de reducción se puede acelerar más mediante catalizadores. En relación con esto tienen preferencia los oxalatos de metales de transición especialmente de níquel, cobalto, hierro, cadmio, zinc, cobre, cromo y manganeso, así como los metales de transición mencionados en forma elemental. Tiene especial preferencia el níquel 25 activado que se emplea en forma del así llamado níquel Raney y el zinc elemental en forma de polvo. Otros catalizadores adecuados según la presente invención para la reacción cruzada según Cannizzaro son las amidas de ácidos orgánicos, tales como formamida, dimetilformamida y acetamida, así como las sa-

30

les tetraalquilamónicas, especialmente el cloruro tetrametil-  
y tetraetilamónico.

5 Paralelo a la reacción cruzada según Cannizzaro  
se presentan también reacciones de aldol y de deshidratación  
de la formosa a productos de alto peso molecular y ramificados.  
Especialmente la metilolización de los átomos de carbono en  
la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo por aldocondensa-  
ción con formaldehído se presenta ya durante la formación de  
formosa como reacción secundaria, de manera que aproximadamente  
10 un 10 hasta 15% en peso de la formosa se compone de productos  
ramificados (en la catálisis de plomo preferentes según la  
presente invención se presenta esta reacción de metilolización  
in situ esencialmente sin embargo solo con valores pH que se  
encuentra por encima de 7). Mediante esta  $\alpha$ -metilolización  
15 se eleva la funcionalidad y reactividad de los productos del  
procedimiento con respecto a los isocianatos ya que en la for-  
mosa se introducen grupos hidroxilo primarios adicionales. Es-  
tas reacciones de aldolización se desarrollan a través de las  
formas de cadena abierta del azúcar presentes en equilibrio  
20 con los ciclos semiacetales del azúcar.

Según la presente invención es posible acelerar  
esta  $\alpha$ -metilolización en forma de una catálisis heterogénea  
mediante adición e intercambiadores de iones moderada hasta  
fuertemente básicos, con lo que se inhiben fuertemente las  
25 reacciones de caramelización que se presentan generalmente bajo  
valores pH más altos, y se ligan parcialmente los ácidos que  
se forman durante la síntesis de la formosa.

Naturalmente se puede efectuar el tratamiento  
ulterior de la formosa acabado de describir en presencia de  
30 formaldehído en medio básico para producir las condensaciones

de aldol y/o las reacciones cruzadas de Cannizzaro también en forma continua en un tubo reactor. Para ajustar el pH deseado en el volúmen de reacción se agrega aquí en uno o varios lugares del tubo en forma continua la base inorgánica u orgánica en la cantidad necesaria. También en este caso es posible, mediante variación de los tiempos de flujo variar la distribución de los productos y la funcionalidad hidroxilo de los alcoholes polivalentes resultantes dentro de amplios límites. Una base terciaria preferente para la aldolización dirigida es la trietilamina. En caso dado se puede ligar el contenido residual de formaldehído de las soluciones de formosa obtenidas según la presente invención también mediante adición de amoníaco, alcoholés y cetonas adecuados para la  $\alpha$ -metilolización (por ejemplo acetaldehído, propionaldehído, butiroaldehído, isobutiroaldehído, metiletilcetona o ciclohexanona), así como monómeros formadores de aminoplasto o fenoplasto (por ejemplo úrea, oxamida, tióúrea, dicianidamida,  $\epsilon$ -caprolactama, fenol o bisfenol A) por reacciones de N- ó C-metilolización. También se pueden agregar aminas secundarias o primarias que reaccionan con el formaldehído bajo formación de aminales o hexahidrotiazinas.

Especialmente los compuestos de N-metilol se disuelven en los productos de procedimiento deshidratados (parcialmente bajo eterización con los polihidroxi aldehídos o bien -cetonas) en altas concentraciones. Tales formosas modificadas son productos de partida preferentes para la obtención de materiales espumados de poliuretano extremadamente repelentes a las llamas. La metilolización arriba descrita de ciclohexanona, o bien también las correspondientes reacciones de metilolización de los aldehídos mencionados transcurren esencialmente más ra-

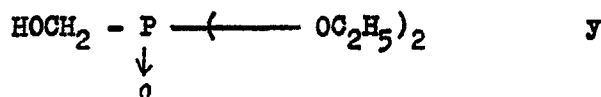
pidos que las  $\alpha$ -metilolizaciones de la formosa, ya que los grupos de aldehído y ceto de la formosa están en su parte principal bloqueados por la formación de ciclosemiactal o bien cetal.

5 Otra posibilidad para recoger el restante formaldehído en los productos obtenidos según la presente invención es la adición de alquifosfitos, tales como por ejemplo dietilfosfito o dimetilfosfito. (Preferentemente 1 hasta 30% en peso, con especial preferencia 2 hasta 20% en peso, referido a la mezcla de reacción). Mediante una reacción catalizada con bases se forman aquí ésteres de ácido  $\alpha$ -hidroximetilfosfónicos o bien productos de reesterificación con los grupos hidroxilo de la formosa. En forma similar reaccionan también otros compuestos CH-ácidos, tales como ésteres de ácido málico o éster ácido acético. Especialmente la formosa modificada con alquifosfitos representa un valioso producto de partida para la obtención de materiales de poliuretano extremadamente estables a las llamas.

20 Se ha de considerar como especialmente sorprendente que las formosas de la presente invención de distribución molecular arbitraria se disuelvan claramente en los fosfitos mencionados mientras la glucosa y otros monosacáridos, pero también el azúcar de caña, son insolubles en los fosfitos. Sorprendentemente se obtienen aquí soluciones con viscosidad extremadamente reducida con respecto a la formosa sin modificar y emulsionabilidad o bien miscibilidad mejorada con los distintos compuestos polihidroxílicos de bajo y de alto peso molecular.

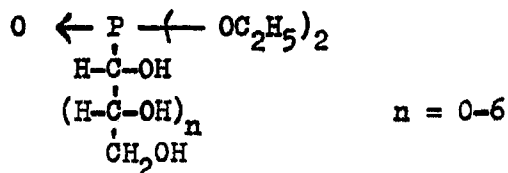
30 En las formosas modificadas con dialquifosfito se forman, según la situación de la temperatura, equilibrios

entre el dialquilfosfito libre, los ésteres de ácido hidroximetanfosfónico de la constitución



los ésteres de ácido  $\alpha$ -hidroxifosfónico de las constituciones

5



10

A temperaturas más elevadas (superiores a unos 35°C) y especialmente en presencia de cantidades catalíticas de bases inorgánicas o, preferentemente, aminas terciarias tales como trietilamina o dimetilbencilamina sufren estos compuestos reacciones de transposición y reacciones de reesterificación bajo disociación de alcohol y se forman fosfitos cíclicos de la formosa o bien, a través de enlace intramolecular de formosas polifosfitos de alto peso molecular o bien ésteres de formosa del ácido hidroximetilfosfónico. Según la cantidad de alcohol disociada se pueden lograr grados de reesterificación arbitrarios y con ello ajustar, por ejemplo, viscosidades desde unos 300 mPas a 20°C hasta 110.000 mPas a 20°C.

15

20

Como los gases de síntesis que contienen formaldehído empleados según la presente invención contienen por lo general grandes cantidades de hidrógeno molecular (en la mayoría de los casos aproximadamente 6 hasta 7 volúmen-%) se puede tratar la formosa, después de desalar los productos de reacción, con los gases de salida que aún contienen hidrógeno libre bajo presión a temperatura más elevada (unos 80 hasta 100°C

y 60 hasta 150 bar).

En presencia de los catalizadores de hidrogenación usuales, tales como por ejemplo níquel Raney se puede reducir aquí una parte de los grupos aldehído y grupos ceto en los productos del procedimiento a grupos hidroxilo. En una instalación de trabajo continuo con un gas de síntesis usual se pueden tratar aquí, por ejemplo, en forma típica por unidad de tiempo unos 100 kg de formosa que contiene unos 400 equivalentes de carbonilo, con aproximadamente 1200 equivalentes de hidrógeno de los gases de salida libres de formaldehído.

Ya se ha señalado que la absorción del formaldehído en soluciones de co-catalizador así como la transformación irreversible a continuación en formosa se realiza tan rápidamente que en el procedimiento de la presente invención ya después de pasar una columna de absorción los gases de síntesis se han liberado prácticamente en forma cuantitativa del formaldehído. En caso deseado se pueden conectar sin embargo también en el procedimiento de la presente invención, al igual como en los procedimientos convencionales para la obtención de soluciones acuosas de formaldehído a partir de gases de síntesis que contienen formaldehído varias torres de absorción consecutivamente, de manera que también las más pequeñas huellas de formaldehído se transforman en formosa. Naturalmente es en caso dado también posible copular el procedimiento de la presente invención con la obtención de formosa a partir de soluciones acuosas de formaldehído, por ejemplo, de manera que las formosas obtenidas en forma arbitraria de soluciones acuosas de formaldehído se empleen como co-catalizador en el procedimiento de la presente invención.

Resumiendo se puede apreciar que el procedimiento

de la presente invención para la obtención de formosa presentada, en comparación con el actual estado de la técnica las siguientes ventajas esenciales:

- 5 1. El procedimiento de la presente invención es extraordinariamente económico; con ayuda de los líquidos de absorción preferentes, que contienen un 10 hasta 80% en peso de co-catalizador se pueden obtener de los gases de síntesis de instalaciones de producción de formaldehído arbitrarias rápidamente y en rendimientos cuantitativos, con reducido gasto en aparatos, formas de la más distinta composición.
- 10 2. El procedimiento de la presente invención permite un aprovechamiento óptimo de la energía térmica de los gases de síntesis que contienen formaldehído, del calor de la reacción en la formación de formosa y el efecto de agente de arrastre de los altos volúmenes de gas inerte para el agua para el calentamiento del líquido de absorción, el calentamiento del metanol o de la mezcla de metanol/agua necesario para la obtención del formaldehído y la eliminación destilativa del agua de las soluciones de formosa que se obtienen a presión normal, ligera  
15 sobrepresión o en vacío (en caso dado por destilación de capa delgada).
- 20 3. Con ayuda del procedimiento de la presente invención se pueden obtener mezclas de hidroxialdehídos, hidroxicetonas y alcoholes polivalentes ascendiendo la proporción de los alcoholes polivalentes (formados por reacción cruzada de Cannizzaro)  
25 a un 30 hasta 75% en peso. La distribución del peso molecular y la funcionalidad hidroxilo de estos productos se puede ajustar, según la finalidad de empleo deseada, en forma dirigida y reproducible. En especial se pueden preparar mezclas que  
30 tengan más de un 90% en peso de compuestos con más de 4 átomos

de carbono. A pesar de ello se obtienen los productos, llevando el pH en forma adecuada, sin productos de descomposición molestos en forma incolora. Después de la precipitación como sal se pueden hidrogenar directamente sin ulterior purificación.

5 No es necesaria una elaboración destilativa de las mezclas de los productos.

4. La condensación según la presente invención de formaldehído a formosa se pueden desarrollar en amplios márgenes de temperatura y presión. El procedimiento de la presente invención  
10 permite el empleo de una amplia gama de catalizadores o bien catalizadores mixtos (compuestos de metal casi arbitrarios y también residuos de cenizas de biomasa y cenizas de plantas) así como de co-catalizadores (formosas arbitrarias; productos de oxidación de polialcoholes, azúcar invertida natural y  
15 artificial; distintas clases de miel; hidrolizados de distintos polisacáridos, de sustancias vegetales y de biomasa).

Mediante el empleo de los semiacetales de estos co-catalizadores como líquido de absorción se puede regular la viscosidad así como la miscibilidad y compatibilidad de los productos del  
20 procedimiento con otros compuestos polihidroxílicos.

5. Mediante el empleo simultáneo de mono- y preferentemente polialcoholes, o bien de sus semiacetales de formaldehído se puede aumentar extraordinariamente la capacidad de recepción de los líquidos de absorción para formaldehído de los gases  
25 del proceso, variar entre amplios límites la viscosidad de los productos finales y adaptarlos a la finalidad de empleo en cada caso.

6. El procedimiento de la presente invención permite el aprovechamiento del hidrógeno existente en el gas de síntesis para  
30 la reducción de los grupos ceto y aldehídos en las mezclas

de azúcar obtenidas.

7. Los catalizadores de plomo, preferentes para la formación de formosa, se pueden volver a emplear en el procedimiento de la presente invención después de su utilización (en el caso de los catalizadores de lecho sólido arriba descritos) o después de una simple etapa de elaboración, no presentándose ningunos residuos que contengan plomo y sean ecológicamente perjudiciales.

8. Mediante variación del pH se pueden obtener formosas modificadas en las más distintas formas: acidificando a valores pH de 1 hasta 4 (en caso dado en presencia de ésteres de ácido ortofórmico como agente ligador de agua) conduce a reacciones de acetalización y cetalización de las moléculas de formosa entre sí y/o con formaldehído y/o los mono- o polialcoholes en caso dado empleados simultáneamente. En el margen básico se puede reducir la formosa por reacción cruzada según Cannizzaro con formaldehído u otros aldehídos o cetonas de bajo peso molecular o bien sus productos de metilolación, o bien variar también en su viscosidad y miscibilidad con otros compuestos polihidroxílicos. Asimismo es posible una metilolación dirigida en la posición  $\alpha$  respecto al grupo ceto o bien aldehído en los polihidroxi aldehídos y -cetonas formados según la presente invención con lo que se forman productos ramificados con mayor funcionalidad OH. Especialmente ventajoso es en relación con esto el empleo simultáneo de trietilamina o también de intercambiadores de iones fuertemente básicos en la solución de absorción, con lo cual se garantizan también simultáneamente un pH constante en el transcurso de la reacción, ya que pequeñas cantidades de ácido fórmico, ácido láctico, ácido sacárico etc, formadas se ligan en la matriz. En esta variante del pro-

cedimiento se suprime por lo tanto ventajosamente la adición de mayores cantidades de bases inorgánicas u orgánicas; se forman formosas ampliamente libres de ácido que se pueden hidrogenar con especial facilidad. En el terreno fuertemente alcalino se pueden obtener según la presente invención mezclas de azúcar dirigidamente muy caramelizadas.

9. Mediante la adición de compuestos que lleven en la posición  $\alpha$ -con respecto a un grupo aldehído o ceto átomos de hidrógeno se pueden copular las síntesis de formosa con la metilolización de estos aldehídos y cetonas con lo que se pueden variar dentro de amplios límites las propiedades del producto, tales como viscosidad, miscibilidad con compuestos polihidroxilo. Especialmente conveniente es en relación con esto el empleo de aminas solubles estericamente impedidas, tales como por ejemplo diisobutilamina, triisobutilamina, diisopropilamina, N,N-dimetilciclohexilamina o N-metil-isopropilciclohexilamina, ya que entonces la reacción de  $\alpha$ -metilolización se desarrolla bajo amplia reducción de las reacciones de Cannizzaro o de Cannizzaro cruzadas perturbadoras.

10.- De especial interés es también la adición de alquilfosfitos o bien ésteres de ácido  $\alpha$ -hidroximetilfosfónicos arbitrarios a los productos del procedimiento, ya que aquí, bajo re-esterificación de los ésteres de ácido polifosforosos o bien ésteres de ácido polifosforosos parcialmente saponificados se forman formosas, lo que reduce en gran escala la viscosidad de las formosas y hace que sean ininflamables los materiales sintéticos de poliuretano fabricados de la formosa.

11.- Mediante la copulación posible según la presente invención de la síntesis de formosa con la N-metilolización de úreas y los más distintos monómeros adecuados para la formación de

aminoplasto o bien fenoplasto ( $\epsilon$ -caprolactama, oxamida, bisuretanos, fenoles, naftenos, bisfenol A, fenol- y naftenosulfatos) se pueden obtener por procedimientos de un solo recipiente contínuos nuevas mezclas de sustancias que son interesantes para la fabricación de materiales espumados de poliuretano ininflamables y que mediante simple acidificación se pueden transformar en condensados de azúcar-aminoplasto o bien azúcar-fenol.

12. Mediante selección adecuada de los tiempos de residencia del líquido de absorción se puede interrumpir la síntesis de formosa en circuito en un momento arbitrario y tras lavar la ulterior reacción, en caso deseado, fuera del circuito a cascadas de calderas provistas de agitador de trabajo contínuo o a tubos de reacción. Por lo tanto también es posible terminar la formación de formosa en forma de una reacción de larga duración extremadamente cuidadosa a temperaturas bajas, en caso dado bajo cuidadosa deshidratación en el evaporador de capa delgada, con lo que se obtienen mezclas de formosa que se destacan por equivalentes especialmente altos en grupos carbonilo y aldehído.

13.- El formaldehído residual no necesita ser retirado, según la presente invención, por destilación o desgasificación a temperaturas elevadas, sino que se pueden ligar en forma sencilla por reacciones de metilolización de aldehídos, formadores de aminoplasto y fenoplasto, dialquifosfitos, compuestos CH-ácidos, amoniaco, anilina, así como ulteriores aminas primarias o secundarias en una reacción casi espontánea, obteniéndose formosas modificadas, espumables, altamente activas a las reacciones de isocianato, que se pueden transformar en materiales espumados de poliuretano ininflamables.

El objeto de la presente invención es por lo tanto también un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano, en caso dado celulares, por reacción de

- 5 a) poliisocianatos con
- b) compuestos que lleven como mínimo 2 átomos de hidrógeno activo con un peso molecular entre 32 y 400, en caso dado
- 10 c) compuestos que lleven como mínimo dos átomos de hidrógeno activo con un peso molecular entre 400 y 10.000, así como en caso dado
- d) agentes de propulsión, catalizadores y otros aditivos en sí conocidos,
- 15 que se caracterizan porque como componente b) se emplean las formosas, en caso dado modificadas, obtenidas según la presente invención.

Como componentes de partida a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así

20 como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-2,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4- fenilendiisocianato,

25 perhidro-2,4'- y/o -4,4'- difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-

30

fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas, 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenilsulfonil-isocianatos, según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601 (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007 (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocanurato, tal y como se describen por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.002.789, 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 ó en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 (patentes US 3.124.605 y 3.201.372 así como en la patente británica 889.050), los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster,

tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385 y los poliisocianatos que contienen restos de ácido graso polímero según la patente US 3.455.883.

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

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

Componentes de partida en caso dado a emplear según la presente invención son, además, los compuestos con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con un peso molecular por regla general de 400 - 10.000. Entre estos se entienden, además, de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol ó grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1000 a 6.000 son por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, poli-

5 tilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimeti-  
loletano, pentaeritrita, quinita, manita, y sorbita, glicósico  
metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilen-  
glicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilengli-  
coles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles.

Los poliésteres pueden mostrar también proporcio-  
nalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden  
ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,

10  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo,  
ácido  $\omega$ -hidroxicaprónico.

También los poliéteres que llevan como mínimo  
dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres  
grupos hidroxilo, que entran en consideración, son aquellos  
de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por poli-  
15 merización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido pro-  
pilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico  
o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  
BF<sub>3</sub> ó por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o  
consecutivamente a compuestos de iniciación con átomos de hi-  
20 drógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo,  
agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimeti-  
lolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco,  
etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención, tam-  
bién entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y  
25 como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas  
DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente 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  
30 modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen,

tioéteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

5                    Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes, y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para  
10 la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser  
15 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 ellos sean mencionados: Acido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido  
20 isoftálico, ácido trimetílico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros o  
25 trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. 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-hidro-  
30 ximetilciclohexano), 2-metil-1,3- propandiol, glicerina, trime-

por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.304.273. 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

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

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

15 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-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

20 Entre las poliesteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

25 También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso

30

dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo, se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído, ó también con resinas de úrea-formaldehído.

5 Representantes de estos compuestos a emplear simultáneamente, según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol, XIV "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y 10 páginas 44-54 y tomo II, 1-64, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

15 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 12.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

20 Como componentes de partida en caso dado, a emplear 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, los 25 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 presentan por regla general 2 hasta 8 átomos de hidrógeno reactivos respecto al isocianato, preferentemente 2 ó 30 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-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-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-hidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-aminopropano, 4-hidroxi-6-amino-ftálico, ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4'-diaminodifenilmetano, toluilendiamina, metilen-bis-cloroanilina, éster de ácido metilen-bis-antranílico, éster de ácido diaminobenzóico y las clorofenilendiaminas isómeras.

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

Según la presente invención se pueden emplear sin embargo también compuestos polihidroxílicos en los cuales están contenidos productos de poliadición o bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen sí las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino funcionales) o bien las reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formal-

dehido y fenoles y/o aminas) se desarrollan directamente in situ en los compuestos arriba mencionados que llevan grupos hidroxilo.

5 Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así como en las publicaciones alemanas DOS 2.324.134, 2.423.984, 2.512.385, 2.513.815, 2.550.797, 2.550.833 y 2.550.862. Pero también es posible mezclar según la patente US 3.869.413 ó bien la publicación alemana DOS 2.550.860 una dispersión polímero  
10 acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y a continuación retirar 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 poliisocianatos se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con  
15 propiedades mecánicas considerablemente mejoradas.

Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituidos tales como cloruro metilénico, cloroformo,  
20 cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluorotriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo  
25 disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agente de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión se describen en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich. 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109,453,  
30

455 y 507 a 510.

Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandieamina, N,N-dimetil-β-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las bases de Mannich, en sí conocidas, de aminas secundarias, tales como dimetilamina, y aldehudos, preferentemente formaldehido, o cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y fenoles, tales como fenol, nonilfenol, bisfenol.

Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, trisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquílenicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

Como catalizadores entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620. 984) por ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraal-

quilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquilfenolatos tales como fenolato sódico ó los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazinas.

5 Según la presente invención se pueden emplear también como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

10 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido dibutilestánnico, dicloruro-dibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

15 Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

20 Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,01 y 10% en peso, referido a formosa.

25 Según la presente invención se pueden emplear también al mismo tiempo aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma.

30 Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléico o dietanolamina ácido estearico. También se pueden emplear las sales alcalinas

o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecilbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

5           Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma  
10 se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

          Según la presente invención se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico, o haluros  
15 de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato o  
20 polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

25           Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la presente invención, así como de reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes, y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y  
30 bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de

trabajo de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

5 Los componentes de reacción se hacen reaccionar según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolimerización o el procedimiento de semiprepolimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre instala-  
10 ciones para el elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo en las páginas 121 a 205.

15 En la fabricación de material espumado se efectúa , según la presente invención, la espumación en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para el molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo, resina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción es-  
20 pumable y forma el cuerpo conformado. La espumación en el molde se puede realizar de manera que la pieza conformada muestre estructura celular en su superficie, pero también se puede realizar de manera que la pieza conformada presente una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención, se  
25 puede proceder aquí introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción espumable, de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesaria para llenar el interior del molde con material  
30 espumado. En este último de los casos se trabaja con "overchar-

ging"; este modo de trabajo se conoce, por ejemplo, por las patentes americanas US 1.178.490 y 3.182.104.

5 En el espumado en molde se emplean frecuentemente los "desmoldeadores externos" en sí conocidos, tales como aceites de silicona. Pero también se pueden emplear "desmoldeadores internos", en caso dado con los desmoldeadores externos, tal y como se conocen por las publicaciones alemanas DOS 2.121.670 y 2.307.589.

10 Según la presente invención, se preparan materiales espumados que endurecen en frío (véase la patente británica 1.162.517, la publicación alemana DOS 2.153.086).

Naturalmente, se pueden obtener también materiales espumados por espumación en bloque o por el procedimiento en sí conocido de banda de transporte doble.

15 La reacción exclusiva de los compuestos polihi-droxílicos obtenibles según la presente invención sin el empleo de otros componentes reactivos con respecto a los isocianatos (con poliisocianatos fuertemente elastificantes) tal como por ejemplo poliisocianatos con estructura biuret (DAS 20 1.543.178) conduce a recubrimientos y lacas duras, sólidas a la luz, resistentes a los arañazos y a los disolventes.

25 Mediante propoxilación y/o oxietilación de los polioles se pueden obtener además poliéteralcoholes de alta funcionalidad que en márgenes de alto índice OH se pueden emplear para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano celulares duros o bien semiduros y con índices OH bajos se emplean como materiales de partida para materiales espumados de poliuretano altamente elásticos. Por reacción de las mezclas obtenidas según la presente invención de alcoholes polivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes de la clase arri-

30

5 ba mencionada, por ejemplo, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetra- y hexahidroftálico, ácido adípico o ácido maléico según los procedimientos usuales de la poliéstercondensación, tal y como se describe, por ejemplo, en Houben Weyl, Methoden  
10 der organischen Chemie tomo XIV, 12, página 40, se pueden sintetizar poliésteres fuertemente reticulados que como aditivos a las resinas alquídicas mejoran su dureza. Los poliésteres que contienen grupos hidroxilo, que se sintetizan de los com-  
15 puestos hidroxílicos obtenidos según la presente invención son naturalmente también utilizables como componentes de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

Los alcoholes polivalentes obtenidos según la presente invención, así como los hidroxialdehidos e hidroxice-  
20 tonas se pueden hacer reaccionar también muy facilmente con ácidos monocarboxílicos de cadena larga, alifáticos, tales como ácido caprílico, caprínico, laurínico, miristínico, pal-  
25 mitínico, esteárico, oléico, linólico, araquidónico o ácido behénico, así como sus derivados, tales como porejemplo los ésteres de metilo o de etilo, o también con los anhídridos o bien anhídridos mixtos a ésteres conteniendo grupos hidroxilo. Estos representan, al igual que los productos de oxetilación de los polioles o también los productos de reacción de los  
30 compuestos polihidroxílicos obtenibles según la presente invención con monoisocianatos de cadena larga, tales como isocianato de n-octilo, de n-decilo, de n-dodecilo, de miristilo, de cetilo o de estearilo a ésteres de ácido carbamídico (véase por ejemplo K. Lindner, Tenside Bd. III Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1964, página 2336) unos compuestos tensioactivos, no ionógenos, que se pueden emplear como valio-  
sos emulsionantes, reticulantes o plastificantes.

Los compuestos de la presente invención se pueden emplear también como mantenedores de la humedad en cosméticos y materiales sintéticos. Sin embargo también pueden servir, por ejemplo, como agentes protectores contra la congelación.

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

10 Mediante reacción de las formosas obtenidas según la presente invención con anhídridos de ácido o bien anhídridos de ácido mixto, acrilonitrilo, glicolcarbonato, epíclorhidrina o dimetilsulfato se forman asimismo productos intermedios industrialmente interesantes. Sease señalado especialmente aquí la cianetilación de las formosas con 1-50% en peso (referido a la formosa) de acrilonitrilo que se desarrolla preferentemente en presencia de catalizadores básicos a valores pH de 7,5-9 en el margen de temperaturas de 40-100°C, con especial preferencia 60-90°C. En la hidrogenación de los productos de cianetilación se forman aminoazúcares que son de gran interés para la obtención de materiales de poliuretán-  
15 úrea y como endurecedores para poliepóxidos. De los hidroxialdehidos e hidroxicetonas que se forman en el procedimiento de la presente invención se pueden obtener en caso dado, según procedimientos en sí 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  
20 puede realizar, por ejemplo, por vía electrolítica. También la  
25  
30

5 hidrogenación catalítica con hidrógeno es posible. Para ello se pueden emplear en principio todos los procedimientos que pertenecen al estado de la técnica para la reducción de azúcares a alcoholes de azúcar. Especialmente ventajosa es la hidrogenación con níquel Raney en cantidades de 5-20% en peso, referido a la mezcla de hidroxialdehído e hidroxicetona a reducir, bajo presiones de hidrógeno de 50-200 kg/cm<sup>2</sup> y temperaturas de 20-200°C, pero sin embargo se pueden emplear con igual buen éxito también catalizadores que contiene níquel, 10 cobalto, cobre, platino, rodio o paladio sobre soportes inertes.

Las formas obtenidas según la presente invención son, además, interesantes facilitadores de la disolución o bien disolventes para hidróxidos de metal de difícil solubili- 15 dad, por ejemplo, para los hidróxidos de calcio, bario, tierras raras, estroncio, berilio, zinc, magnesio, plomo, talio, cromo divalente, manganeso divalente, hierro di- y trivalente, aluminio, estaño divalente y cobalto di- y trivalente. Tales soluciones de formosa enriquecidas con hidróxidos de metal de 20 las más distintas clases representan valiosos catalizadores para las reacciones de isocianatos con agua o bien compuestos polihidroxílicos. Además, tales disolventes son simultáneamente catalizadores y co-catalizadores para la autocondensación del formaldehído y se pueden emplear, por lo tanto, por ejemplo 25 como medios de absorción en el procedimiento de la presente invención.

Los ejemplos siguientes explican el procedimiento de la presente invención. Si no se señala otra cosa las indicaciones cuantitativas se han de entender como partes en peso o 30 bien % en peso.

EJEMPLO 1.-

Como líquido de absorción sirve una solución acuosa al 10% de formosa con una viscosidad de 1,9 mPas a 20°C donde la proporción que actúa en forma reductora asciende a un 72% en peso (calculado como glucosa). Referido a la mezcla de producto anhidro se encuentra en el líquido de absorción la siguiente distribución molecular de los compuestos con 2 a 7 átomos de carbono (la determinación se efectúa por análisis cromatográfico de gas de la formosa hidrogenada y a continuación sililada):

compuestos con 2 átomos de carbono:	2,87%
compuestos con 3 átomos de carbono:	7,47%
compuestos con 4 átomos de carbono:	14,45%
compuestos con 5 átomos de carbono:	37,61%
compuestos con 6 átomos de carbono:	30,92%
compuestos con 7 y más átomos de carbono:	6,68%

La formosa se obtuvo según el ejemplo 1 de la publicación alemana DOS 2.639.084 con la diferencia de que la formación de formosa se interrumpe solo después de un período de 1,4 horas y la solución obtenida, antes de su deshidratación, se liberó en un intercambiador de iones ácido de los iones de plomo y sodio o bien potasio y a continuación totalmente en un intercambiador de iones básico de los aniones. A continuación se denomina el líquido de absorción como agente de absorción I.

El aparato empleado para el procedimiento del presente 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 llenadas con cuerpos en forma de sillas de arcilla.

En el pie de la columna de absorción (A) (contenidos unos 30 litros) se introducen unos 25 kg del líquido de absorción de efecto co-catalítico. Esta solución se bombea con ayuda de una bomba (B) (unos 700 l/h de rendimiento) y se calientan con ayuda de un intercambiador térmico (C) externo, que permite tanto un calentamiento como también un enfriamiento, a 80 hasta 85°C. Se introducen otros 25 kg del líquido de absorción I en el pie de la columna de absorción (D) y con ayuda de la bomba (E) (caudal unos 500 l/h) se calienta asimismo previamente a temperaturas de 80 hasta 85°C. Alcanzadas estas temperaturas en ambas columnas de absorción se introduce gas de proceso que contiene formaldehído (temperatura superior a 85°C) en una cantidad de 21,33 m<sup>3</sup>N/h por 1 en la columna de absorción (A) y desde ésta, a través de la tubería de gas (G) en la columna de absorción (D).

Se impulsa después solución acuosa de acetato de plomo-(II) aproximadamente al 10% en una cantidad de aproximadamente 180 cc/h por 2 al pie de la columna de absorción (A) y en una cantidad de unos 80 cc/h por 4 al pie de la columna de absorción (D). Simultáneamente se comienza por 3 y 5 con la dosificación de lejía sódica acuosa al 10% al pie de las columnas de absorción (A) y (B) de manera que el pH dentro de las columnas se mantenga siempre en 6,5. Según la experiencia sirven para esta finalidad en la columna (A) 375 hasta 420 cc/h y en la columna (D) 71 hasta 80 cc/h de solución de NaOH al 10%. El gas de síntesis de formaldehído, que tiene la siguiente composición:

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

se conduce a las columnas de absorción en contracorriente al líquido de absorción.

En equilibrio estacionario se ha de enfriar el intercambiador térmico (C) y calentar moderadamente el intercambiador térmico (F) (compensación de la irradiación de calor). La columna de absorción (A), que contiene en estado estacionaria un 40 hasta 50% de formosa y aproximadamente un 3 hasta 8% de formaldehído residual, se conduce, para mantener constante el nivel del pie de la columna a través de la tubería (H) en forma continua a la columna de absorción (D). En la columna (D) se hace reaccionar a formosa el formaldehído disuelto en la solución de absorción y el formaldehído aún existente en el gas de procesamiento. Del pie de la columna de absorción (D) se extrae una solución acuosa aproximadamente a 50 hasta 60% de formosa con un contenido en formaldehído residual máximo de aproximadamente un 0,5% a través de la tubería (I). (Cantidad aproximadamente 8 a 10 kg/h).

Los gases de salida que abandonan la cabeza de la columna (D) se alimentan a través de la tubería (K) al intercambiador de calor (L) y al separador (M). En el separador (M) se acumulan por hora unos 2,0 hasta 4,0 kg de agua con un contenido en formaldehído de máximo un 0,1%. El gas de salida que abandona el separador (M) a través de la tubería (N) tiene aproximadamente la siguiente composición:

	<u>Volúmen .%</u>
N <sub>2</sub>	77-80
H <sub>2</sub>	15,5-16,5
CO <sub>2</sub>	3,6-3,8
CO	0,24

Huellas en metano, formiato de metilo y agua.

La instalación continúa para la obtención de formosa se puede parar en cualquier momento. La solución al 50 hasta 60% de formosa que se acumula en las torres de absorción se puede emplear al arrancar de nuevo los aparatos sin diluir previamente, directamente como solución de absorción de efecto co-catalítico.

La solución de formosa que sale por (I) se puede liberar en forma continua conduciéndola por encima de un intercambiador de iones ácido comercial y en caso dado a continuación a través de un intercambiador de iones básico comercial de los iones de metal y de los aniones, tales como por ejemplo iones de formiato y lactato, y de esta manera desalar totalmente. Se obtiene una solución de formosa de destacada calidad colorística que se puede hidrogenar excelentemente. Se puede deshidratar en vacío, preferentemente en evaporadores de película de caída y/o de capa delgada de 50 hasta 60°C. La solución de formosa de color miel así obtenida tiene un contenido en agua de un 8%

una viscosidad de 86.700 mPas a 20°C. Esta formosa es adecuada, en caso dado en mezcla con un 10 hasta 30% en peso de poliésteres elastificantes o poliésteres con índices OH de 20 hasta 90 como producto de partida para la obtención de materiales espumados de poliuretano, duros, de células abiertas, de alta resistencia a la inflamación, pudiéndose realizar sorprendentemente la espumación en márgenes de índices característicos bajos (por ejemplo 30 hasta 48).

Trabajando según el ejemplo 1 se ha alcanzado un estado de equilibrio estacionario en el sistema reactor, lo que se expresa en una composición constante de la formosa que sale por I del aparato, después de unas 5 horas. En estado estacionario asciende la proporción de efecto reductor de la formosa a un 71%, calculado como glucosa. El análisis por cromatografía de gas del producto de reacción hidrogenado y sili-

lizado da la siguiente distribución molecular:

compuestos con 2 átomos de carbono:	1,78%
compuestos con 3 átomos de carbono:	2,19%
compuestos con 4 átomos de carbono:	4,33%
compuestos con 5 átomos de carbono:	13,98%
compuestos con 6 átomos de carbono:	45,96%
compuestos con 7 y más átomos de carbono:	31,76%

Sorprendente es en este ejemplo que, a pesar del contenido relativamente alto de dióxido de carbono en los gases de síntesis (608,9 g de dióxido de carbono/h en comparación con 5130 g de formaldehído/h) la condensación de formaldehído no se inhibe totalmente por la formación del carbonato de plomo de difícil solubilidad, a pesar de que solo se dosifican unos 27,7 g de acetato de plomo/h. Esto corresponde a un exceso molar de aproximadamente 162 veces de dióxido de

carbono referido a la cantidad necesaria para la formación de carbonato de plomo.

EJEMPLO 2.-

5 Se repite el ejemplo 1 con las soluciones de absorción II y III descritas a continuación. En estado estacionario son los productos obtenidos idénticos a los del ejemplo 1. El tiempo hasta ajustar según estado estacionario se acorta sin embargo considerablemente según aumenta la concentración de formosa en el líquido de absorción.

10 Obtención del líquido de absorción II:

3000 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído (37 moles de formaldehído) se calientan a 70-90°C. A esta temperatura se agregan 30 partes (0,08 moles) de acetato de plomo-(II)-. La mezcla se sigue calentando entonces a 100°C y a esta temperatura se ajusta a un pH de 6,7 mediante goteado de una suspensión al 15% de Ca(OH)<sub>2</sub>.

Después de 6 horas ha bajado el contenido de formaldehído a un valor de un 20% y se para la alimentación de Ca(OH)<sub>2</sub>. El pH de la mezcla de reacción baja ahora lentamente. 20 Después de alcanzarse un pH de 5,7 se mantiene la mezcla en este valor mediante adición de ulterior suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub>. Después de otras 7,5 horas se ha alcanzado un contenido residual en formaldehído de un 0,5% y la mezcla de reacción se enfría. Se obtiene una solución aproximadamente al 37% de una 25 mezcla de co-catalizador compuesta de hidroxialdehídos e hidroxicetonas con el que la proporción molar de los compuestos con 3 átomos de carbono y de los compuestos con 4 átomos de carbono asciende a 0,75, la proporción molar de los compuestos con 4 átomos de carbono y de los compuestos con 5 átomos de carbono a 0,23 y la proporción molar de los compuestos con 5 átomos de 30

carbono y los compuestos con 6 átomos de carbono a 0,67. La solución se puede emplear directamente como co-catalizador.

Obtención del líquido de absorción III:

5 30.000 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído (370 moles de formaldehído) se calientan a 70 hasta 90°C. A esta temperatura se agregan 150 partes (0,4 moles) de acetato de plomo-(II) y 810 partes de líquido de absorción II. La mezcla se sigue calentando entonces a 90 hasta 95°C. Después de alcanzar esta temperatura se retira la calefacción. 10 Durante los siguientes cinco minutos se ajusta el pH de la solución a 6,5 mediante adición de unas 2000 partes de solución al 10% de hidróxido sódico. En el transcurso de la reacción exotérmica que se inicia inmediatamente sube la temperatura de reacción a 98 hasta 99°C y la mezcla de reacción comienza a hervir. 15

Mediante goteado constante de solución de NaOH se mantiene el pH en 6,5 hasta alcanzarse una transformación de un 30% (contenido en formaldehído de la mezcla de reacción: 23,6%). Después separa primeramente la alimentación de NaOH. 20 Baja así lentamente el pH de la mezcla. Después de alcanzarse un pH de 5,7 se mantiene la mezcla de reacción ligeramente hirviendo mediante goteado de otras 700 partes de solución al 10% de hidróxido sódico en este valor. Después de 30 minutos ha bajado el contenido de formaldehído a un 16%, después de 25 minutos a un 13% y después de 30 minutos a un 8%. Después de otros 10 minutos contiene la mezcla de reacción solo aún un 1,3% de formaldehído. 25

La reacción se interrumpe ahora por enfriamiento. Después de haber caído la temperatura de la mezcla de reacción a 90°C se agregan 50 partes de carbón activo. A 65°C se 30

agregan, para la precipitación de los iones de plomo, 100 partes de carbonato potásico. Después de separar por filtración el carbonato de plomo precipitado y el carbón activo se obtiene una solución clara, incolora, que se concentra a un 60% (=líquido de absorción III). Al seguir concentrando en vacío a la trompa de agua a 40°C se pueden obtener 11.713 partes de una mezcla incolora, viscosa, de alcoholes polivalentes, hidroxialdehidos e hidroxicetonas. Mediante reducción electroquímica o hidrogenación catalítica se obtiene de esto una mezcla de alcoholes polivalentes. El análisis cromatográfico de gas de los polialcoholes sililizados da la siguiente distribución de componentes:

alcoholes divalentes	0,2 % en peso
alcoholes tetravalentes	2,6 % en peso
15 alcoholes pentavalentes	4,6 % en peso
alcoholes hexavalentes	24,8 % en peso
alcoholes heptavalentes y	44,5 % en peso
alcoholes de mayor valencia	23,5 % en peso

EJEMPLO 3.-

20 En el pie de la columna de absorción A de la figura 2 (capacidad unos 30 litros) se introducen 25 kg del líquido de absorción descrito en el ejemplo 1, conteniendo aproximadamente un 10% de formosa. Esta solución se bombea con ayuda de la bomba B (700 l/h) a través del intercambiador de calor externo C (calentable y enfriable) en la columna A y se calienta hasta que la solución tenga unos 85 hasta 90°C.

25 En el pie de la columna D se introducen 25 l de agua y con la bomba E (500 l/h) se rebombean a través del intercambiador de calor enfriado F (20 hasta 40°C) en la columna D. Alcanzada la temperatura de reacción mencionada de 85 hasta

30

90°C en la columna A se introduce el gas de procesamiento de formaldehído a temperaturas superiores a 85°C en una cantidad de 21,33 m<sup>3</sup>N/h en la columna de absorción A. Después se impulsa una solución al 10% de hidrato de acetato de plomo en una cantidad de 260cc/h al pie de la torre de absorción A. Simultáneamente se comienza con la dosificación de la lejía sódica al 10% al pie de la columna A, de manera que se mantenga siempre el pH en 6,5. Según la experiencia se necesitan para ello 440 hasta 500 cc/h de lejía sódica al 10%. El gas de procesamiento de formaldehído, que en su composición corresponde al gas empleado en el ejemplo 1, se conduce en la columna de absorción A en contracorriente con el líquido de absorción. Los intercambiadores de calor C y F se enfrían en forma correspondiente a las condiciones de trabajo. En equilibrio estacionario se ha concentrado el líquido de absorción de la columna A por nueva formación de formosa a un 60% hasta 70% y contiene, quedando la temperatura en la forma mencionada (85-90°C) en el pie de la columna A solo aún un 0,5 hasta 0,6% de formaldehído residual.

La formosa formada (7,0 hasta 8,3 kg/h) se extrae, manteniendo constante el nivel del pie en la columna A, en forma continua a través de las tuberías H y O.

En la forma de trabajo descrita abandona la columna A un gas de procesamiento conteniendo solo reducidas cantidades de formaldehído, con mayor contenido de agua. El agua se precipita en la columna D y sirve para retirar el restante formaldehído.

En equilibrio estacionario se extraen manteniendo constante el nivel del pie de la columna a través de la tubería J 3,8 hasta 4,6 kg de condensado de agua con un contenido en for-

maldehido de un 0,1 hasta 0,2%. El gas abandona a través de la tubería K, el intercambiador de calor L y el depósito M el aparato a través de la tubería N. En M se separan aún 0,2 hasta 0,4 kg de agua/h (0,1 hasta 0,2% de contenido en formaldehido).

La solución de formosa al 60 hasta 70%, así obtenida se puede elaborar debido a la baja viscosidad de esta solución, como descrito en el ejemplo 1, a través de intercambiadores de iones, es decir, desalar totalmente. Es ventajoso que en esta forma de trabajo, sin empleo de energía adicional, se logren mayores concentraciones de formosa y se alcance una disminución de los gasots de fabricación. Naturalmente se puede emplear la solución de formosa al 60 hasta 70% que se queda en el aparato después de la interrupción del servicio en cualquier momento arbitrario en forma sin diluir como líquido de absorción de efecto co-catalítico para volver a poner en marcha la fabricación de formosa.

Otra variante del procedimiento es la fabricación simultánea de formosa conteniendo formaldehido en la primera columna de absorción A y la formación de soluciones de formaldehido hasta un 40% en la columna de absorción B o, en caso dado, en ulteriores columnas de absorción o bien separadores.

EJEMPLO 4.-

Se repite el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en la columna de absorción A no se dosifican catalizador ni lejía sódica y el líquido de absorción rebombado se mantiene por enfriamiento del intercambiador de calor C en unos 50°C. Después de 15 horas contiene el líquido de absorción un 48,3% de formaldehido. A través de la tubería H se introduce entonces el líquido de absorción que contiene formaldehido en

forma continúa, bajo adición del catalizador y de la lejía sódica en una cascada externa de calderas provistas de agitador y allí se transforma a una temperatura de 95 hasta 100°C con un tiempo de residencia de 15 minutos en formosa.

5 El ejemplo se repite con igual líquido de absorción pero, sin embargo, con mayores contenidos en sólidos: con un contenido en formosa del 30% tiene el líquido de absorción una viscosidad de 2,8 mPas/20°C, al 50% una viscosidad de 6,8 mPas/20°C, al 60% una viscosidad de 14 mPas/20°C y  
10 al 70% una viscosidad de solo 42 mPas/20°C. En este último de los casos se deja enriquecer el líquido de absorción a un contenido en formaldehído de un 64% sin que se precipite paraformaldehído. También estas soluciones altamente concentradas se pueden transformar, como arriba descrito, en la cascada  
15 de calderas provistas de agitador externa con rapidez extrema en formosa.

EJEMPLO 5.-

En este ejemplo se describen la variante discontinua del procedimiento de la presente invención. Por hora se  
20 introducen 213 litros del gas de síntesis descrito en el ejemplo 1 (conteniendo aproximadamente 51 g de formaldehído por hora) en 250 g de un líquido de absorción que contiene 15% de una formosa de la siguiente distribución molecular:

25 Partes de C<sub>2</sub>: 16,8% en peso  
Partes de C<sub>3</sub>: 21,0% en peso  
Partes de C<sub>4</sub>: 29,0% en peso  
Partes de C<sub>5</sub>: 25,1% en peso  
Partes de C<sub>6</sub>: 7,2% en peso

30 Los gases del proceso se introducen en el líquido de absorción a través de un tubo conductor que se sumerge 0,5 cm

por encima del fondo de un recipiente de reacción cilíndrico. El recipiente de reacción posee una sección de 4 cm y una altura de 40 cm. A pesar de que el líquido de absorción agitado no se rebombee en contracorriente con respecto al gas de procesamiento y no existen cuerpos de relleno, es decir que se presentan unas condiciones aparativamente más desventajosas a como descrito en el ejemplo, se absorve el formaldehido del gas de procesamiento en aproximadamente un 98% y se transforma en formosas.

La formación de formosa se varia con respecto a los catalizadores empleados y a la forma de llevar el pH de la manera siguiente:

a) en una mezcla de 250 g de la solución de formosa al 15% y 10 g de una solución acuosa al 37% de formaldehido se disuelven 0,375 g de acetato de plomo-II a 25°C. Este líquido de absorción se calienta a 98°C; después se introducen durante una hora gas de síntesis manteniendose el pH en 6,6 mediante adición de 0,71 g de NaOH, disueltos en 5 g de agua. Después de una absorción de aproximadamente 49 g de formaldehido en el transcurso de una hora se enfria rapidamente el recipiente de reacción y la formación de formosa se interrumpe con un contenido residual en formaldehido de 2,5 g. Mediante esta medida se obtiene una solución de formosa extremadamente clara. Sin ulterior purificación y desalación se concentra la solución en el evaporador de capa delgada a 50°C y 18torr a un contenido en agua de aproximadamente un 10%. Se obtiene una solución clara como agua con una viscosidad de 14.500 mPas a 20°C. Rendimiento: 96 g.

La solución de formosa contiene entonces aún aproximadamente un 2% en peso de formaldehido ligado a grupos

semiacetal. Mediante adición de emulsionantes comerciales y hidroxilpoliéteres o poliésteres de efecto elastificante en proporciones de un 10 hasta 20% en peso, referido a la formosa, se puede espumar esta mezcla de formosa-azúcar conteniendo un 10% de agua con difenilmetandiisocianato en bruto a materiales espumados de poliuretano de células abiertas, elastificados, con alta resistencia a la inflamación. Los compuestos de plomo disueltos en la formosa en bruto representan aquí catalizadores para la reacción de isocianato-agua e isocianato-OH.

b) Se procede como descrito bajo A, pero sin embargo como líquido de absorción se emplea una solución acuosa al 15% de la formosa descrita en el ejemplo 1, que contiene un 72% de azúcares reducidas, calculado como glucosa. Después de haber absorbido durante una hora aproximadamente 50 g de formaldehído del gas de procesamiento y transformado casi totalmente en formosa se interrumpe la adición de lejía sódica y con ácido acético se ajusta a un pH de 4,8, con lo que prácticamente se para la formación de formosa. El gas de procesamiento se introduce después durante otros 18 min. en la solución de absorción absorbiéndose unos 15 g de formaldehído, esencialmente sin formación de formosa. A continuación se para la alimentación de gas de procesamiento. Mediante adición de 7,4 g de hidróxido de calcio pulverulento o 3 g de dietilaminoetanol o 4 g de bishidroxietilciclohexilamina se liga el formaldehído en exceso en la mezcla de reacción bajo  $\alpha$ -metilolación de los polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas formados en el transcurso de 1,2 horas a 70°C. En esta variante del procedimiento se desarrollan además de las reacciones de aldolización también

reacciones cruzadas según Cannizzaro. De esta manera baja la proporción de azúcar que actúa en forma reductora, calculado como glucosa, de aproximadamente un 72% a un 14%.

5 Esta variante de ejemplo muestra que el procedimiento según la presente invención se puede copular con la  $\alpha$ -metilolización con reacciones cruzadas según Cannizzaro de desarrollo simultáneo. Sin ulterior purificación y desalificación se concentra la solución en el evaporador de capa delgada a 50°C y 14 torr a un contenido de agua de,

10 aproximadamente un 10% en peso.

Rendimiento: 113 g; viscosidad: 82.500 mPas/20°C.

La formosa en bruto obtenida se puede emplear como arriba descrito, directamente como poliol activado para la obtención de materiales espumados de poliuretano, de células abiertas, ininflamables.

15

- c) Se procede primeramente como descrito bajo a), pero como co-catalizador se emplea una solución acuosa al 15% de formosa según el ejemplo 2 (líquido de absorción III). En el transcurso de una hora se transforman unos 50 g
- 20 de formaldehído en el líquido de absorción mantenido a un pH de 7,8 mediante adición continua de 8 g de hidróxido de calcio, en formosas aldolizadas y parcialmente reducidas por reacción cruzada según Cannizzaro. De la solución acuosa de formosa se precipitan aquí menos de un 0,5% de calcio empleado como formiato de calcio y carbonato de calcio. Al concentrar por evaporación la formosa en bruto filtrada a un contenido de agua de aproximadamente un 10%
- 25 queda un jarabe de formosa en forma de miel totalmente claro, es decir, el formiato de calcio de difícil solubilidad formado en la reacción según Cannizzaro se mantiene
- 30

en solución por la formosa.

Rendimiento: 99g; viscosidad: 105.000 mPas, medido a 20°C.

d) Se procede como descrito bajo c) pero el co-catalizador se emplea en concentraciones esencialmente superiores, como sigue:

d<sub>1</sub>) solución al 50% de formosa correspondiente al líquido de absorción III (ejemplo 2).

Viscosidad: 8,9 mPas a 20°C.

d<sub>2</sub>) solución de formosa al 60%, correspondiente al líquido de absorción III (ejemplo 2).

Viscosidad: 16,8 mPas a 20°C.

d<sub>3</sub>) solución de formosa al 70% con una distribución molecular del líquido de absorción III.

Viscosidad: 59 mPas a 20°C.

Los gases de procesamiento que contienen formaldehído se introducen en una cantidad de 0,213 m<sup>3</sup>N/h cada vez durante dos horas en cada vez 250 g de los líquidos de absorción de efecto co-catalítico antes mencionado y simultáneamente se dosifican bajo control constante del pH con un electrodo continuamente hidróxido de calcio en pequeñas cantidades de manera que el pH se mantenga entre 8,1 y 8,2 (en total 14,6 g). En esta variante del procedimiento se presentan muy rápidamente la  $\alpha$ -metilolización de las mezclas de formosa-azúcar formadas, simultáneamente se desarrollan reacciones cruzadas según Cannizzaro.

De unos 102 g de formaldehído dosificado se ligan en el transcurso de dos horas unos 97 g por las reacciones mencionadas. Los jarabes de formosa filtrados, deshidratados, marrón-amarillentos, complejan los iones de calcio existentes. Los jarabes de formosa de los ensayos d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub> y

d<sub>3</sub> deshidratados a un 10% en peso de agua . están totalmente claros y, debido al contenido en formiato de calcio básico complejado fuertemente activados con respecto a las reacciones de isocianato.

5 e) Se procede como descrito bajo c), pero se emplean como interesantes nuevos catalizadores mixtos:

10 e<sub>1</sub>) 20 g del residuo de ceniza de material vegetal (hojas de tabaco) de la composición analítica:(calculado como óxidos) 36% de CaO, 29,1% de K<sub>2</sub>O, 3,2% de Na<sub>2</sub>O, 7,4% de MgO, 1,9% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,7% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,1% de SO<sub>3</sub>, 5,8% de SiO<sub>2</sub>, 6,7% de Cl + elementos en huellas;

15 e<sub>2</sub>) 24 g de un residuo de cenizas de hojas de repollo blanco de la composición: 28,5% de CaO, 23,1% de K<sub>2</sub>O, 8,9% de Na<sub>2</sub>O, 4,1% de MgO, 1,2% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,7% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 17,4% de SO<sub>3</sub>, 1,9% de SiO<sub>2</sub>, 12,6% de Cl;

20 e<sub>3</sub>) 27 g de un residuo de cenizas de biomásas ricas en proteínas de instalaciones de clarificación de trabajo biológico de la siguiente composición: 21,5% de calcio, 16,2% de plomo, 9,7% de magnesio, 7,8% de cobre, 5,2% de cadmio, 10,8% de cromo, 27% de hierro y adicionalmente elemento en huellas, estando presentes los metales como carbonatos, óxidos, cloruros, fosfatos y silicatos.

25 En las variantes de ensayo e<sub>1</sub> hasta e<sub>3</sub> se transforman en el transcurso de una hora unos 50 g de formaldehido de los gases de procesamiento a un pH de 7,8, en caso dado bajo adición de pequeñas cantidades de hidróxido de calcio, en formosas. A continuación se separa por filtración de la cantidad principal de los componentes de ceniza insolubles. Después de  
30 concentrar las formosas en bruto sin desalar a un contenido de

5 agua de aproximadamente un 10% en peso se obtienen jarabes de  
formosa de color amarillo miel que contienen aproximadamente  
un 3% en peso de metales de distintas clases complejamente li-  
gados y presentan una alta actividad catalítica en la reacción  
con poliisocianatos.

EJEMPLO 6.-

El ejemplo 5a se repite con distintos líquidos  
de absorción:

10 a) 150 partes en peso de hierba húmeda, recién cortada, (peso  
en seco: 32 partes en peso) se hidrolizan bajo presión  
a 130°C en 300 partes en peso bajo adición de 0,5 partes  
en peso de ácido sulfúrico en el transcurso de 6 horas en  
el autoclave. Aquí se hidrolizan parcialmente los distin-  
tos materiales de reserva de polisacáridos, las celulosas  
15 azucaradas, la celulosa y las hemicelulosas así como los  
ácidos nucleínicos que contienen ribosa y desoxiribosa y  
se transforman en mono- y oligosacáridos hidrosolubles. Des-  
pués de filtrar, retirar el ácido sulfúrico y los ácidos  
que provienen del material vegetal, tales como ácidos fos-  
20 fóricos etc, mediante un intercambiador de iones básico  
comercial y concentrar en vacío se obtiene un líquido en  
forma de jarabe. Las proporciones de aminoácidos hidroli-  
zados contenidos en él producen en el proceso de evaporación  
por su reacción con las funciones ceto y aldehídos de los  
25 polisacáridos hidrolizados la formación de productos amari-  
llo-marrón (reacción según Maillard). Rendimiento: 19 partes  
en peso.

30 b) Se procede como descrito bajo a) pero para la hidrólisis se  
emplean 160 partes en peso de un cultivo de células activo  
húmedo compuesta de biomasa micelosa de una instalación

de clarificación de trabajo totalmente biológico y que contiene un amplio espectro de pseudomonas y otros sistemas microbiales (peso en seco: 35 g). Rendimiento: 12 partes en peso de un jarabe marrón.

- 5 c) Se procede como descrito bajo a), pero se emplea una levadura de pan húmeda, sin secar (150 partes en peso). Rendimiento: 22 partes en peso de un jarabe marrón.

Las mezclas en forma de jarabe obtenidas según a) hasta c) se diluyen con agua o bien etilenglicol/agua a un 10% y se emplean como líquidos de absorción de efecto co-catalítico como descrito en el ejemplo 5a. Se obtienen formosas incoloras de consistencia similar como en el ejemplo 5a.

EJEMPLO 7.-

Obtención de los líquidos de absorción.

- 15 a) Se mezclan 100 partes en peso del líquido de absorción I (véase ejemplo 1) concentrado a un 10% en peso de agua con 100 partes en peso de etilenglicol. Viscosidad del líquido de absorción a 20°C: 267 mPas.
- 20 b) Se procede como bajo a) pero el etilenglicol se sustituye por 100 partes en peso de dietilenglicol. Viscosidad del líquido de absorción a 20°C: 695 mPas.
- 25 c) Se procede como bajo a), pero el etilenglicol se sustituye por una mezcla de 50 partes en peso de agua y 50 partes en peso de glicerina. Viscosidad del líquido de absorción: 28 mPas/20°C.
- d) Se procede como bajo a), pero el etilenglicol se sustituye por 100 partes en peso de tetraetilenglicol. La viscosidad del líquido de absorción obtenido asciende a 1830 mPas/20°C.
- 30 e) Se procede como bajo a), pero el etilenglicol se sustituye por 100 partes en peso de metanol. Viscosidad del líquido

de absorción obtenido: 11 mPas/20°C.

f) Se procede como descrito bajo a), pero el etilenglicol se sustituye por 100 partes en peso de etanol. Viscosidad del líquido de absorción obtenido: 33 mPas/20°C.

5 g) Se procede como descrito bajo a), pero el etilenglicol se sustituye por 100 partes en peso de propilenglicol. Viscosidad del líquido de absorción: 873 mPas/20°C.

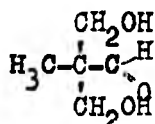
h) Se procede como descrito bajo a), pero el etilenglicol se sustituye por 100 partes en peso de dipropilenglicol. Viscosidad del líquido de absorción: 2900 mPas/20°C.

A través de estos líquidos de absorción se conducen, según el modo de trabajo del ejemplo 5a) en el transcurso de 3 horas 150 partes en peso de formaldehído de gases de síntesis conteniendo formaldehído y se obtienen mezclas de formosa-azúcar que, después de su deshidratación, tienen una mejora miscibilidad con tetrapropilenglicol y copoliésteres de alto peso molecular de óxido propilénico y óxido etilénico (1:1).

20 EJEMPLO 8.

Obtención de los líquidos de absorción.

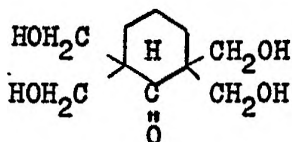
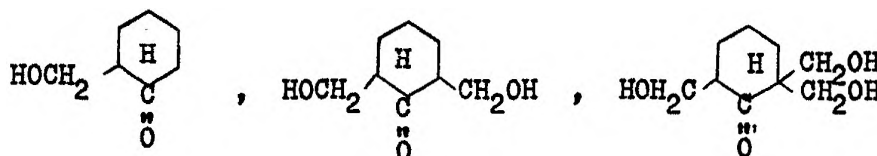
a) Se mezclan 100 partes en peso del líquido de absorción I concentrado a un contenido de agua de un 10% en peso, (veáse ejemplo 1) con 100 partes en peso de una solución de 50 partes en peso de



o bien sus formas de ciclosemiacetal en 50 partes en peso de agua. Viscosidad del líquido de absorción al 70% 42 mPas/20°C.



de una mezcla de ciclohexanona aldolizado donde además de monometilol ciclohexanona se encuentran di-, tri- y tetrametilolciclohexanonas de las siguientes constituciones:



5

Viscosidad del líquido de absorción al 70%: 124 mPas/20°C.

Procedimiento según la presente invención:

En cada vez 250 g de las soluciones de absorción a) hasta f) se condensan en el transcurso de 4 horas, según el modo de trabajo general del ejemplo 5a) en cada caso 200 g de formaldehído. Se obtienen mezclas de formos-azúcar que se pueden mezclar con tri- y tetrapropilenglicol a soluciones estables que no tienen ninguna tendencia a la cristalización o al desmezclado a 5°C.

15

EJEMPLO 9.-

Obtención de los líquidos de absorción:

- a) Se mezclan 1000 g del líquido de absorción III (véase ejemplo 2) concentrado a un 30% con un mol de ciclohexanona.
- b) Se procede como en a), pero la ciclohexanona se sustituye por un mol de ciclohexanona.
- c) Se procede como en a), pero la ciclohexanona se sustituye por 1 mol de metiletilcetona.

20

d) Se procede como en a), pero la ciclopentanona se sustituye por 1 mol de propionaldehído.

e) Se procede como en a), pero la ciclopentanona se sustituye por 1 mol de isobutiscoaldehído.

5 f) Se procede como en a), pero la ciclopentanona se sustituye por 1 mol de n-butiroldehído.

En todos los casos a) hasta f) se agregan a continuación 300 g de una solución de formalina al 30% (3 moles) y se metiloliza (aldoliza) primeramente los aldehídos y cetonas en el transcurso de 10 horas a temperatura ambiente mediante adición de 10 g de hidróxido de calcio.

10 Procedimiento según la presente invención:

Las mezclas a) hasta f) hidrosolubles obtenidas se emplean según el ejemplo 5a) en forma de soluciones acuosas al 15% como agente de absorción para gases de síntesis que contienen formaldehído. Aquí transcurre la absorción del formaldehído y su transformación irreversible en mezclas de formosa-azúcar, referido al formaldehído gaseoso, con un rendimiento del 95 al 97%.

15 EJEMPLO 10.-

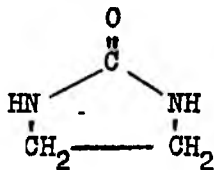
Este ejemplo describe el empleo simultáneo de aceptores de formaldehído activos de la serie de los "aminoplastomonómeros" en los líquidos de absorción de la presente invención.

25 Obtención de los líquidos de absorción:

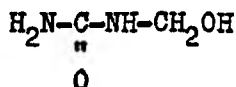
a) Se mezclan 1000 g del líquido de absorción III (véase ejemplo 2) concentrado a un contenido en formosa del 35% con 1 mol de úrea.

30 b) Se procede como en a), pero la úrea se sustituye por 0,3 moles de melamina.

- c) Se procede como en a), pero la úrea se sustituye por un mol de diciandiamida.
- d) Se procede como en a), pero la úrea se sustituye por 1 mol de etilénúrea de la constitución:



- e) Se procede como en a), pero la úrea se sustituye por 1 mol de oxamida.
- f) Se procede como en a), pero la úrea se sustituye por 1 mol de



En todos los casos a) hasta g) se agregan a continuación 200 g de solución al 30% de formalina (2 moles) y los monómeros de aminoplastos se metilolizan en el transcurso de 15 minutos a 60°C en presencia de 0,8 gda carbonato potásico. Se obtienen soluciones de absorción claras, estables al almacenamiento que, diluidas al 15%, presentan una viscosidad de 1,8 hasta 2,5 mPas/20°C.

15

Procedimiento según la presente invención.

Los líquidos de absorción acuosos al 15% a) hasta f) se emplean en el procedimiento del ejemplo 5 a) y se absorbe el formaldehído gaseoso aproximadamente en un 96% de los gases de síntesis en forma irreversible bajo formación de mezcla de formosa-azúcar.

20

EJEMPLO 11.-

Obtención del co-catalizador:

25 500 partes (6,17 moles de formaldehído) de una

solución acuosa al 37% de formalina se calientan junto con 5 g (0,013 moles de acetato de plomo)II a temperatura de reflujo. En otro recipiente se mezclan 124 partes (2,0 moles) de etilenglicol con 5 g (0,02 moles) de iodo. Esta mezcla se agrega a la solución de formalina hirviendo con lo que se ajusta un pH de 4. (En este momento el agente de oxidación aún no está activado debido al medio ácido!). Se retira el baño de calentamiento y ahora se gotea una mezcla de partes iguales de hidróxido potásico y agua (solución al 44%) hasta alcanzar un pH de 8,5. (El co-catalizador se forma ahora por en medio de oxidación activado en la zona básica). Aquí comienza la mezcla a hervir por sí misma. Consumo de lejía potásica, calculado como hidróxido potásico sólido: 4,9 partes. Para mantener la reacción exotérmica se gotea en forma continua más mezcla de hidróxido potásico/agua. La adición se dosifica de manera que se ajuste un pH de 7,5. Después de 20 minutos ha bajado el contenido de formaldehído de la solución a un 0,6%. Consumo total de lejía potásica, referido al hidróxido potásico sólido 14,6 partes. Para desactivar el catalizador se agregan 1,3 partes de ácido sulfúrico en 10 partes de agua con lo que se precipita el sulfato de plomo y el pH baja a 4. Se deja enfriar y se separa de lo insoluble por succión. Después de concentrar en vacío a la trómpa de agua a 70°C , se obtienen 300 partes de una mezcla ligeramente teñida de amarillo, conteniendo un 1% de agua, viscosa, de alcoholes polivalentes, hidroxialdehídos e hidroxicetonas con un contenido en partes reductoras de un 38,0%, referido a la glucosa. Después de la hidrogenación catalítica y sililización muestra el cromatograma de gas la siguiente distribución de componentes:

30	alcoholes divalentes	44,6% en peso
----	----------------------	---------------

	alcoholes trivalentes	4,8% en peso
	alcoholes tetravalentes	7,3% en peso
	alcoholes pentavalentes	10,3% en peso
	alcoholes hexavalentes	23,8% en peso
5	alcoholes heptavalentes y de mayor valencia	9,2% en peso

Procedimiento según la presente invención.

Soluciones al 3 hasta 70% de estas formosas en agua se emplean como líquido de absorción según el ejemplo 10 5a. Tienen propiedades co-catalíticas excelentes para la rápida formación de formosa a partir de gases de procesamiento que contienen formaldehído.

EJEMPLO 12.-

Se procede como descrito en el ejemplo 5, variante de ensayo e<sub>1</sub>, pero el residuo de ceniza empleado como catalizador heterogéneo se sustituye por matrices esponjables insolubles de mayor peso molecular que se han obtenido de la manera siguiente:

20 a) 500 partes en peso de un intercambiador de iones comercial, conteniendo grupos ácido sulfónico, a base de poliestireno y divinilbenceno, con una capacidad total de 1,9 mval se cargan con iones de plomo-II agitando una solución de acetato de plomo-II, durante 10 horas con el intercambiador de iones a temperatura ambiente. Un litro del intercambiador 25 de iones esponjado liga aproximadamente 100 partes en peso de iones de plomo-II. Para la transformación de 50 g de formaldehído en formosas se emplean 3,4 g del catalizador insoluble.

30 b) 302 partes en peso de un copolímero de estireno-anhidrido de ácido maléico (proporción molar 1:1) se hierven con una

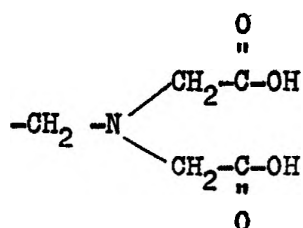


mente 1,8 mval de la resina esponjada se cargan según la variante de procedimiento b) con

d<sup>1</sup>) iones de plomo-II-

d<sup>2</sup>) iones de calcio

5 un litro de los catalizadores obtenidos según d<sup>1</sup> y d<sup>2</sup> contienen ligados a los grupos



10

aproximadamente 102 partes en peso de iones de plomo-II o bien 21 partes en peso de iones de calcio. Para la transformación de 50 partes en peso de formaldehído de los gases de procesamiento se emplean 3 partes en peso de la matriz que contiene iones de plomo-II o bien unas 15 partes en peso de la matriz que contiene iones Ca.

15

e) 400 partes en peso de un producto de policondensación obtenido de un mol de fenol, 1 mol de ácido salicílico y 4 moles de formaldehído a 90°C en presencia de ácido clorhídrico como catalizador (pH= 1,5) por condensación durante 10 horas se cargan

20

e<sup>1</sup>) con 150 partes en peso de iones de plomo-II y

e<sup>2</sup>) con 38 partes en peso de iones de calcio.

25

Para la transformación de 50 partes en peso de formaldehído de los gases de procesamiento que contienen formaldehído se emplean

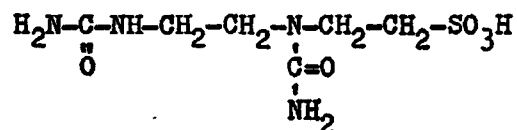
4 partes en peso de e<sub>1</sub>) o bien

10 partes en peso de e<sub>2</sub>).

30

f) 560 partes en peso de un producto de policondensación pul-

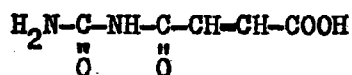
verulento, reticulado, obtenido de un mol de fenol, un mol de



y 3,5 moles de formaldehído a un pH de 1,3 y 90°C se cargan con 94 partes en peso de iones de plomo-II

Para transformar 50 partes en peso de formaldehído de los gases de procesamiento según el ejemplo 5 se emplean 6 partes en peso de este intercambiador de iones como catalizador.

g) 420 partes en peso de un producto de policondensación pulverulento, reticulado, obtenido por condensación ácida de un mol de úrea, 1 mol de



y 2,5 moles de formaldehído, que se preparó a un pH de 2 a 80°C en el transcurso de 3 horas, se cargan con

g<sub>1</sub>) 197 partes en peso de iones de plomo-II

g<sub>2</sub>) 21 partes en peso de iones de magnesio

g<sub>3</sub>) 129 partes en peso de iones de bario

g<sub>4</sub>) 38,5 partes en peso de iones de calcio

g<sub>5</sub>) 109 partes en peso de iones de estaño-II

g<sub>6</sub>) 83 partes en peso de iones de estroncio.

Mediante molturación íntima de en cada caso dos partes en peso de los catalizadores insolubles g<sub>1</sub> hasta g<sub>6</sub> se obtiene un catalizador mixto. Para la condensación de 51 partes en peso de formaldehído según el ejemplo 5 se emplean 6 partes en peso de este catalizador mixto. Se obtiene una solución clara de jarabe de formosa.

EJEMPLO 13.-

Se procede como en el ejemplo, 5, forma de ejecución a), pero como catalizador se emplean 4 g de la matriz insoluble, cargada con iones de plomo-II, cuya obtención se ha descrito en el ejemplo 12, variante b). El intercambiador de iones insoluble, cargado con iones de plomo-II cede continuamente cantidades catalíticas de iones de Pb-II a la solución por lo que se presenta tanto una catalísis homogénea como también heterogénea. Después de haber sido absorbidos aproximadamente 101 g de formaldehído del gas de procesamiento que contiene formaldehído en el transcurso de dos horas a 98°C en la mezcla de reacción, se desala la mezcla de reacción, que tiene un contenido residual de formaldehído de un 0,6%, conduciéndola por encima de un intercambiador de cationes y a continuación por encima de un intercambiador de aniones y se concentra por evaporación en un evaporador de capa delgada a 60°C y 18 torr. Se obtienen 154g de un producto incoloro, libre de sal, viscoso, con un contenido en agua de un 8,5%. La viscosidad de la mezcla que contiene polihidroxialdehídos, polihidroxicetonas y alcoholes polivalentes asciende a 81.000 mPas/20°C.

EJEMPLO 14.-

Se procede análogo al ejemplo 13, pero con la diferencia de que como matriz insoluble se emplean 14 g de la matriz conteniendo iones Ca descrita en el ejemplo 12, variante d) como catalizador. Mediante adición de lejía sódica al 10% se mantiene durante la formación de la formosa el pH en 9,5. Se separa por filtración de la matriz empobrecida en iones de calcio, pero en este caso, sin embargo, no se desala la formosa. La solución de formosa concentrada a un 10% en peso de agua a 55°C y 18 torr por evaporación de capa delgada tiene

una viscosidad de 108.000 mPas a 20°C. Rendimiento: 162g. Soluciones al 80% de la formosa en bruto totalmente deshidratada sin desalar en etilenglicol con una viscosidad de 1275 mPas a 20°C representan valiosos productos de partida para la obtención de poliuretano-poliúreas duras, de células abiertas, resistentes a la inflamación.

EJEMPLO 15.-

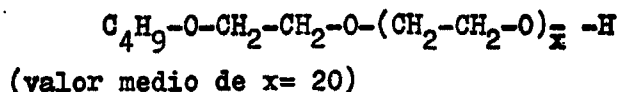
250 g de una solución al 15% de formosa, tal y como se forman al concentrar líquido de absorción I (veáse ejemplo 1) se mezclan a 70°C con 4 g de una resina intercambiadora de iones comercial a bases de ácido poliestireno sulfónico reticulado con divinilbenceno, que está cargada con aproximadamente 0,9 g de plomo. En el transcurso de una hora se introducen según el ejemplo 5a 0,21 m<sup>3</sup>N (210 l), de gas de síntesis. La mezcla de reacción se mantiene mediante adición de lejía sódica al 10% en un pH de 6,9 y la reacción se interrumpe mediante rápido enfriamiento con un contenido residual de formaldehído de un 8,5% en peso. A continuación se filtra la mezcla de reacción, conduciendo por encima a través de un intercambiador de cationes en forma de iones de hidrógeno se libera de los iones de plomo II e iones de sodio y conduciendo por encima a través de un intercambiador de aniones en forma de hidróxido del ácido fórmico, ácido láctico y pequeñas proporciones de ácidos C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>- y C<sub>6</sub>- sacáridos. Se obtiene una solución de formosa totalmente desalada que después de su deshidratación tiene una proporción de mezcla de azúcar de efecto reductor de un 69%, calculado como glucosa.

EJEMPLO 16.-

Se procede como en el ejemplo 5a pero sin embargo se eleva la concentración del co-catalizador en el líquido

de absorción a un 70% en peso, (viscosidad a 20°C: 42 mPas). Se prescinde del desalado y la solución de formosa en bruto obtenida se deshidrata a un contenido de agua de un 8,4%.

5 Una mezcla de dos partes de un emulsionante de la constitución:



10 37 partes en peso de la formosa en bruto de arriba, con un contenido en agua de un 8,4% así como 30 partes en peso de un poliéter elastificante, que se obtuvo de trimetilolpropano, óxido metilénico y óxido etilénico, y que tiene un índice OH de 25, se hace reaccionar con 128 partes en peso de un diisocianato de difenilmetano en bruto (contenido en NCO:29%) a 45°C a un material espumado duro de poliuretano de células  
15 abiertas.

EJEMPLO 17.-

Este ejemplo describe aquella variante discontinua del procedimiento de la presente invención donde en una primera fase el formaldehído de los gases de procesamiento  
20 es solamente absorbido en presencia de catalizadores de formosa y después, en un momento arbitrariamente deseado, mediante adición de catalizadores de formosa se inicia la síntesis de formosa.

En el aparato de absorción descrito en el ejemplo  
25 5, que contiene 250 g de una solución acuosa al 30% de formosa de la distribución molecular descrita en el líquido de absorción III (veáse ejemplo 2) a 85°C por hora, 213 litros de gases de síntesis que contienen formaldehído, enfriados a 100°C. Este gas de procesamiento tiene la composición indicada en el  
30 ejemplo 1. En el transcurso de 90 minutos se absorben en el lí-

quido de absorción unos 71 g de formaldehído con lo que se forman metilenglicol y los semiacetales de la mezcla de formosa-azúcar introducidos que se encuentran en equilibrio entre sí. En el transcurso del ensayo se absorbe el formaldehído en un 98%.

5 La solución estable al almacenamiento se hace reaccionar en un momento arbitrario como sigue a mezclas de formosa-azúcar:

a) Después de almacenar durante una hora a temperatura ambiente se mezcla la solución con 0,4 g de acetato de plomo y a 10 99°C se hace reaccionar en el transcurso de 35 minutos bajo adición de pequeñas cantidades de NaOH al 10% a un pH de 6,8 cuantitativamente a mezclas de formosa-azúcar.

b) Después de almacenar durante 24 horas se transforma la solución según el procedimiento a) a 85°C en el transcurso 15 de una hora a mezclas de formosa-azúcar.

c) Después de almacenar durante una semana se transforman 110 g de la solución de absorción estable al almacenamiento en formosa empleándose una temperatura de solo 50°C y en lugar de acetato de plomo-II hidróxido de calcio pulverulento como catalizador. En el transcurso de 6 horas se dosifican 20 igualadamente 21 g de hidróxido de calcio de manera que el pH de la mezcla de reacción baje de 9,3 a 6,8. La solución ahora solo ligeramente teñida de amarillo se filtra separándose solamente 0,5 g de mezcla de formiato de calcio-carbonato de calcio insoluble. Se han complejado en la solución 25 por lo tanto más de un 98% de los iones de calcio.

Después de concentrar la solución de formosa por evaporación de capa delgada a 50°C y 18 torr se obtiene una 30 mezcla de azúcar de color amarillento con un contenido en polihidróxi aldehídos y polihidróxi cetonas reducidas del 38%,

calculado como glucosa.

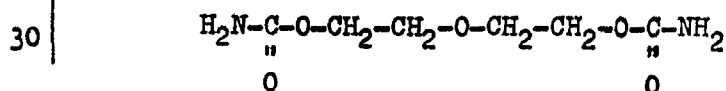
5 La proporción relativamente baja de azúcares reductoras se debe a las reacciones cruzadas de Cannizzaro, que al emplear hidróxido de calcio como catalizador de formosa se desarrollan en volúmen apreciable.

EJEMPLO 18.-

10 Se procede en varios preparados paralelos como descrito en el ejemplo 5a, la formación de formosa se realiza sin embargo a 80°C con 100 g de una solución al 70% del co-catalizador allí indicado. A pesar de dosificar por hora 416 litros de gas de procesamiento conteniendo formaldehído, se absorben a pesar de las proporciones aparativamente desfavorables (ningún lavado en contracorriente) el formaldehído en un 95% y se transforma en mezclas de formosa-azúcar. Después de haber absorvido aproximadamente 101 g de formaldehído en el líquido de absorción bajo formación de formosa o bien de semiacetales y metilenglicol se interrumpe la reacción en cada caso con un contenido residual de un 8,76% en peso y el formaldehído no transformado en formosas se liga mediante distintos compuestos 15 20 capacitados para la N-metilolación. Para esta finalidad se hacen reaccionar en cada caso 341 partes en peso de las soluciones de formosa conteniendo un 8,76% en peso de formaldehído con los siguientes monómeros de aminoplasto:

- 25 a) con 60 partes en peso de úrea
- b) con 35,5 partes en peso de tiúrea
- c) con 42 partes en peso de diciandiamida
- d) con 37,5 partes en peso de  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$  (glicina)

e) con 74 partes en peso de un diuretano de la constitución



- f) con 21 partes en peso de melamina
- g) con 113 partes en peso de  $\epsilon$ -caprolactama
- h) con 85 partes en peso de pirrolidona-(2)
- i) con 93 partes en peso de anilina
- 5 j) con 45 partes en peso de etilamina
- k) con 11,3 partes en peso de amoniaco
- l) con 105 partes en peso de dietanolamina.

La reacción con formaldehído se efectúa en las variantes a) hasta h) a 50°C en el transcurso de una hora en presencia de 0,5 partes de carbonato potásico como catalizador, en el caso de anilina, etilamina, dietanolamina y amoniaco como reactantas sin la adición de catalizador ya que la formación de aminal, la formación de hexahidrotiazina o bien la formación de hexametilentetraamina se desarrolla prácticamente en forma espontánea. En todos los casos a) hasta l) se obtienen mezclas de formosa con condensados de aminoplasto oligómeros. Después de deshidratar a contenidos de agua de un 8% quedan los formadores de aminoplasto metilolizados disueltos en altas concentraciones en las formosas o forman reacciones de eterización con los grupos hidroxilo de las formosas y se pueden espumar con poliisocianatos a materiales espumados de poliuretano-poliúrea de células abiertas, sorprendentemente repeledores de la inflamación. Poliisocianatos preferentes para estos son: los poliisocianatos que se obtienen por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído, las soluciones de biuret- y alofanato-poliisocianatos de los tolulendiisocianatos en tolulendiisocianatos monómeros y tolulendiisocianatos que contienen grupos isocianurato, disueltos en tolulendiisocianatos monómeros con viscosidades de 105 mPas hasta 8500 mPas/20°C. La reacción de estas mezclas de monómero de formosa-aminoplasto

con poliisocianatos se efectua aquí ventajosamente bajo adición de un 10 a 20% en peso de polihidroxilpoliéteres o bien -poliéteres elastificantes, referido a la mezcla de formosa-aminoplasto empleada.

5 EJEMPLO 19.-

Se procede exactamente como en el ejemplo 18, pero los 8,76% en peso de formaldehido libre se ligan por reacción de en cada caso 341 g de solución de formosa con las siguientes cetonas y aldehidos:

- 10 a) 0,5 moles de ciclohexanona  
b) 0,5 moles de ciclopentanona  
c) 1 mol de isobutiroaldehido  
d) 0,5 moles de butiroaldehido  
e) 0,5 moles de metiletilcetona  
15 f) 0,5 moles de acetona

Los aldehidos y cetonas agregados se metilolizan en presencia de 0,5 g de carbonato potásico como catalizador a 50°C en el transcurso de dos horas por formaldehido en la posición  $\alpha$  al grupo carbonilo. Después de la deshidratación de las mezclas de reacción a) hasta f) en el evaporador de capa delgada a 50°C y 18 torr se obtienen mezclas de formosa y las cetonas o bien aldehidos metilolados. Los productos del procedimiento a) hasta f) tienen, en comparación con las for-  
20 mosas sin modificar en polipropilenglicolpoliéteres de alto peso molecular (índice OH aproximadamente 30 hasta 110) una emulsionabilidad mejorada así como una viscosidad considera-  
25 blemente reducida a 30°C:

viscosidad de la formosa de partida conteniendo un 4% de agua:  
110.000 mPas/30°C,

30 viscosidad de a): 67.000 mPas/30°C con un contenido de agua  
viscosidad de e): 58.000 mPas/30°C del 4%.

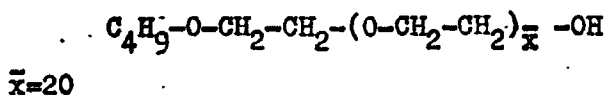
EJEMPLO 20.-

Se procede como en el ejemplo 18, pero el formaldehído libre se liga por reacción de 341 g de solución de formosa con los siguientes monómeros de fenoplasto:

- 5 a) con 1 mol de fenol
- b) con 1 mol de resorcina
- c) con 1 mol de cresol

Los fenoles agregados se metilolizan en presencia de 0,5 g de carbonato potásico como catalizador por el formaldehído. Al deshidratar los productos de reacción en el evaporador de capa delgada a 55°C y 18 torr bajo adición de ácido fosfórico como catalizador se condensan los grupos de aldehído y ceto de las condensaciones de formosa con los fenoles parcialmente metilolados obteniéndose resinas altamente viscosas.

15 Mediante el empleo simultáneo de compuestos CH-ácidos tales como éster malónico o bien éster cianacético en proporciones de 0,2 moles, referido a un mol de fenol, se obtienen condensados mixtos que en polihidroxi poliésteres de óxido propilénico o bien óxido propilénico y óxido etilénico  
 20 (4:2) del peso molecular medio 2000 se puede emulsionar con una parte en peso del emulsionante

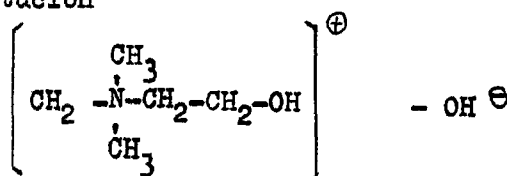


EJEMPLO 21.

- 25 a) Se procede como descrito en el ejemplo 5a pero como líquido de absorción se emplea una solución acuosa al 24% de miel de abejas (contenido en N de la miel: 0,04%). A través de 250 g de este líquido de absorción se conducen por hora a 99°C 213 litros de gas de procesamiento que contiene formaldehído (51 g de formaldehído.) de la composición indicada en  
 30

5 el ejemplo 1. Como catalizador de formosa se emplea hidróxido de calcio pulverizado que se dosifica en forma continua durante un período de 106 minutos en una cantidad de un total de 12,5 g, de manera que se mantenga el pH de la mezcla de reacción entre 7,3 y 7,5. Después de 106 minutos se han absorbido unos 91 g de formaldehído interrumpiéndose entonces la introducción de gas de procesamiento y enfriándose la mezcla de reacción, que aún contiene 16 g de formaldehído sin reaccionar (transformación: aproximadamente 82%, referido al formaldehído absorbido). En la deshidratación de la solución de formosa filtrada se obtiene una mezcla de productos amarillo claro. La mezcla de productos deshidratada (rendimiento: 157 g; contenido H<sub>2</sub>O:3% en peso) contiene aproximadamente 22 g de formiato de calcio de difícil solubilidad (14,1% en peso referido al rendimiento total), que no cristaliza, tampoco después de un tiempo de almacenamiento arbitrario. Debido al empleo de hidróxido de calcio como catalizador de formosa se presentan además de las condensaciones de aldol, también reacciones cruzadas según Cannizzaro de las mezclas de formosa-azúcar con formaldehído libre, de manera que el producto final solo contiene un 14,8% de azúcares de efecto reductores calculado como glucosa.

20 b) Se procede como descrito bajo a), la reacción se efectúa sin embargo en presencia de 70 cc de un intercambiador de iones básico comercial, en forma de perlas. La matriz de poliestireno reticulada con divinilbenceno de intercambiador contiene 190 miliequivalentes/100 g de grupos fuertemente básicos de la constitución



Mediante esta medida se puede reducir la cantidad de hidróxido de calcio, con igual conducción del pH durante la reacción a 7,5 partes en peso ya que el ácido fórmico que se forma por la reacción cruzada según Cannizzaro fija el ácido fórmico que se forma en el intercambiador de iones bajo neutralización. Rendimiento en formosa en bruto: 147 g; contenido en agua: 3,5% en peso.

c) Se procede como descrito bajo b) pero se modifican el pH y la clase del líquido de absorción. Como líquido de absorción de efecto co-catalítico se emplean 250 g de una solución de formosa al 30%, totalmente desalada, de composición molecular indicada en el líquido de absorción I (ejemplo 1). Mediante adición de hidróxido de calcio se ajusta durante la reacción el pH a 6,3 hasta 6,5 (en total se agregan 4,5 g de catalizador). Después de 106 minutos se interrumpe la introducción de gas de procesamiento y después se mantiene la mezcla de reacción aún durante 5 horas a 99°C. Rendimiento: 145 g; contenido en agua: 3,8%.

Por la conducción del pH variada se inhibe la reacción cruzada según Cannizzaro con respecto a la forma de ejecución a). Se halla por lo tanto una proporción de azúcar de efecto reductor de un 31,7%.

EJEMPLO 22.-

Se procede como en el ejemplo 21, forma de ejecución a), pero como co-catalizador se emplea sin embargo el líquido de absorción I del ejemplo 1 concentrado a un 30% (250 g). Mediante enfriamiento se mantiene la temperatura durante la absorción del formaldehído de los gases de procesamiento en 50°C. En el transcurso de 106 minutos se agregan 4 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de manera que el valor pH de la solución de ab-

sorción baja de 10,1 a 8,5. Después se para la alimentación del gas de procesamiento y en el transcurso de 5 horas se agregan, en porciones, otros 5 g de hidróxido de calcio a una temperatura de 50°C, de manera que la mezcla de reacción muestre un pH de 8,4 hasta 8,2. El producto de reacción contiene entonces aún 31 g de formaldehído libre. La solución de formosa en bruto se deshidrata, después de filtrar, previamente, a un pH de 6,5 a 60°C en el evaporador rotativo a 16 torr de vacío y se obtienen 145 g de un producto ligeramente amarillento. Contenido en agua: 3,5%. La formosa en bruto, que contiene disueltos aproximadamente un 6,5% en peso de formiato de calcio muestra una proporción de azúcar de efecto reductor de un 45%.

Como en la deshidratación en vacío se retiran solo unos 3,5 g del formaldehído sin reaccionar quedan en el producto final unos 27 g de formaldehído en enlace en forma de semiacetal con los grupos hidroxilo de las mezclas de formosa-azúcar. La mezcla de productos obtenida con grupos semiacetal tiene una fuerte eficacia desinfectante, bactericida y fungicida.

EJEMPLO 23.-

Modificación de formosa con dietilfosfito.

a) Se procede como descrito en el ejemplo 5a pero la ligazón de formosa se efectúa sin embargo a 80°C con 250 g de una solución acuosa al 70% del co-catalizador allí indicado. Después de haber absorbido en el transcurso de 2 horas 100 g de formaldehído en el líquido de absorción bajo formación de formosa o bien de semiacetales de la formosa y metilenglicol, se interrumpe la reacción de condensación con un contenido residual de un 8% en peso de formaldehído y el formaldehído no

transformado en formosa se liga bajo formación de hidroximetilfosfonato de dietilo.

5 Para esta finalidad se deshidratan totalmente primero 341 g de la solución de formosa que contiene un 8% en peso de formaldehído, con un contenido total de aproximadamente 27,3 g de formaldehído (0,9 moles) y se agita con 137,9 g (1 mol) de dietilfosfito a temperatura ambiente en presencia de 2 g de trietilamina como catalizador durante 8 horas.

10 Debido a la alta reactividad de formaldehído se forman aquí hidroximetilfosfonatos de dietilo y distintos  $\alpha$ -hidroximetilfosfonatos de la formosa. En un rendimiento de 412 g se obtiene una mezcla de sorprendente baja viscosidad que a 20°C solo muestra una viscosidad de 670 mPas. (Viscosidad de formosa sin modificar: 108.000mPas/20°C). Al calentar esta  
15 mezcla a 50°C en vacío se disocia etanol ya que el hidroximetilfosfonato de etilo o bien el dietilfosfito forma con los grupos hidroxilo de la formosa con sorprendente facilidad reacciones de re-esterificación.

20 La viscosidad extraordinariamente baja de la formosa modificada y su miscibilidad con otros polioles facilitan extraordinariamente las reacciones de espumación con poliisocianatos y hacen que los productos del procedimiento sean interesantes como componentes incorporables con propiedades inhibitoras de la inflamación para el procedimiento  
25 de poliadición de diisocianato.

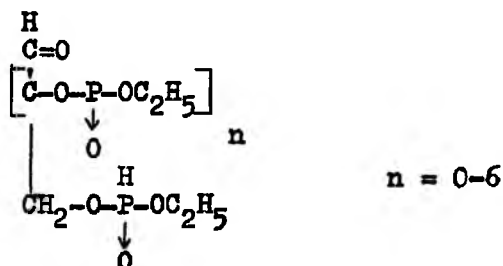
b) 412 g de la mezcla anhidro descrito bajo a) se calientan bajo 14 torr a 50°C presentándose las reacciones de transposición y re-esterificación arriba mencionadas bajo disociación de alcohol. En el transcurso de dos horas se separan por  
30 destilación unos 45 g de etanol con lo que sube constantemente

la viscosidad de la mezcla. Después de separar por destilación un mol de alcohol se alcanza una viscosidad de aproximadamente 9000 mPas a 20°C, después de disociar en total 1,5 moles de alcohol etílico una viscosidad de 16,500 mPas a 20°C.

5

c) Se procede como descrito bajo a) pero la condensación se termina y la formosa esencialmente libre de formaldehído se hace reaccionar con 855 g (unos 6,2 moles) de dietilfosfito según b) bajo re-esterificación. Después de disociar 6 moles de etanol se obtienen mezclas de baja viscosidad en las cuales la formosa empleada está esterificada casi cuantitativamente con dietilfosfito a ésteres mixtos. Tales ésteres mixtos de la constitución idealizada

10



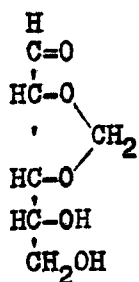
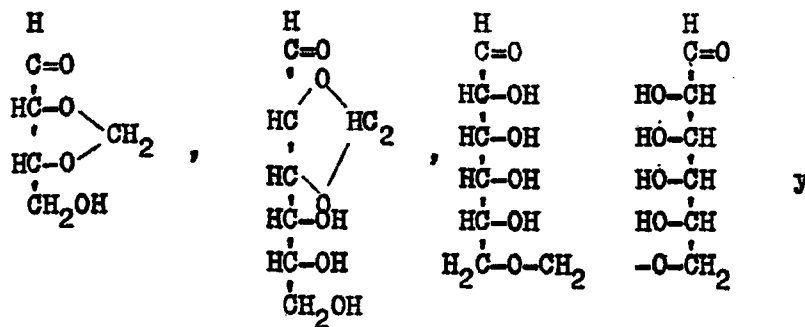
15

se pueden mezclar como tales o en mezcla con dietilfosfito libre con toluilendiisocianato.

EJEMPLO 24.-

20

Este ejemplo describe reacciones de acetalización en mezclas de formosa que aún contienen formaldehído formandose acetales completos de formosa-formaldehído libres de formaldehído por formación de acetal total inter o intramolecular. Se forman aquí principalmente mezclas de producto de las constituciones idealizadas



5 Para esta finalidad se procede primeramente como descrito en el ejemplo 5a, la formación de formosa se realiza sin embargo a 80°C con 250 g de una solución al 70% del co-catalizador allí indicado. Después de haberse absorbido en el transcurso de dos horas 100 g de formaldehído en el líquido de absorción bajo formación de formosa o bien de semiacetales de la formosa y metilenglicol, se interrumpe la formación de formosa con un contenido residual de aproximadamente un 8% de formaldehído.

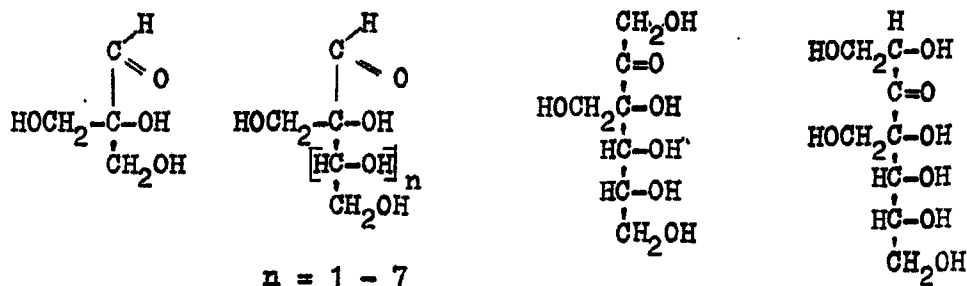
10 La solución de formosa que contiene formaldehído se mezcla con 0,5 g de ácido bórico y 0,1 g de ácido o-fosfórico y se deshidrata totalmente en el evaporador rotativo a un pH de 2 en el transcurso de 3 horas, con lo que el formaldehído reacciona cuantitativamente con la formosa bajo formación de acetal total. Se obtienen 258 g de una mezcla de anhídrido de acetal.

EJEMPLO 25.-

Este ejemplo describe en las variantes a) hasta c)

la aldolización dirigida de mezclas de formosa-azúcar en la posición  $\alpha$  a los grupos carbonilo con lo que se obtiene mezclas de formosa-azúcar que por molécula contienen en promedio como mínimo dos grupos hidroxilo primarios y con respecto a los poliisocianatos muestran una mayor reactividad que las formosas de partida. En forma interesante se reduce fuertemente mediante esta medida adicionalmente la viscosidad de las formosas.

a) 400 g de una solución acuosa totalmente desalada, conteniendo un 48% en peso de formosa, tal y como se obtuvo en forma continua según el ejemplo 1 (aproximadamente 192 g de sólidos de formosa) se mezclan con 100 g de una solución al 30% de formalina (1 mol) y 6 g de trietilamina. Se calienta bajo agitación a 80°C y la disminución del formaldehído se sigue por titración con sulfito sódico. Ya después de 45 minutos ha bajado el contenido en formaldehído en la solución de un 6% a un 0,5% y ha terminado la  $\alpha$ -aldolización. La solución caliente se clarifica mediante adición de 8 g de carbón activo, se filtra y se obtiene una solución solamente ligeramente teñida tirando a amarillo donde se encuentra entre otras las formosas  $\alpha$ -aldolizadas las siguientes constituciones idealizadas:



Después de la deshidratación de estas formosas  $\alpha$ -aldolizadas en el evaporar rotativo a 60°C y .6 torr a un

contenido de agua de un 2,9% se obtienen 229 g de un jarabe de formosa aldolizado, amarillo palido, que presenta solamente una viscosidad de 6500 mPas a 55°C, mientras la formosa de partida con igual contenido de agua presenta una viscosidad de 16.500 mPas a 55°C.

Sorprendentemente tiene gran preferencia en el modo de trabajo descrito la  $\alpha$ -aldolización con respecto a las posibles reacciones cruzadas según Cannizzaro: como se puede deducir de la formación de trietilamonioformiato analíticamente determinada solo 1,8 g del formaldehído empleado (aproximadamente 6% de la cantidad total) incurren en reacciones según Cannizzaro o bien reacciones cruzadas según Cannizzaro.

b) Se procede como descrito bajo a), pero la trietilamina se sustituye por 7 g de tri-n-propilamina. Se aprecia que la  $\alpha$ -aldolización cuantitativa a 95°C ya ha terminado después de 35 minutos.

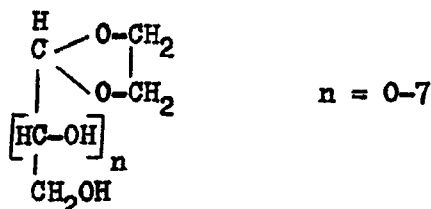
c) Se procede como descrito bajo a), pero la trietilamina se sustituye por 5 g de dihidroxiethylciclohexilamina. Se aprecia que la  $\alpha$ -aldolización cuantitativa a 95°C ha terminado después de unos 42 minutos.

Las formosas  $\alpha$ -aldolizadas obtenidas según las variante a) hasta c) son de especial interés debido a su contenido más elevado en grupos alcohólicos primarios (unos 2 equivalentes OH primarios con un peso molecular medio de aproximadamente 195) y la reducida viscosidad en la obtención de materiales espumados de poliuretano duro. Mediante mezcla con dietilfosfito en proporción en peso 2:1 se pueden obtener según el ejemplo 23 soluciones de viscosidad extremadamente baja.

EJEMPLO 26.-

Este ejemplo describe la acetalización parcial y acetalización de los grupos carbonilo de formosa con etilenglicol. Aquí se procede de la manera siguiente:

5 400 g de la solución acuosa al 48%, no desalada, de la formosa en bruto según el ejemplo 1, conteniendo aproximadamente 192 g de mezclas de azúcar, donde la proporción de azúcar de efecto reductos asciende a un 71%, se mezclan con 47 g (aproximadamente 0,76 moles) de etilenglicol y empleando 0,5 g de ácido bórico y 0,2 g de ácido fosfórico como catalizador se concentra en el evaporador de capa delgada a 60°C y 18 torr a un contenido residual de un 2,5% en peso de agua. Aquí se desarrolla además de la deshidratación simultáneamente una acetalización de la formosa donde es de suponer que se forman preferentemente los derivados de dioxolano de 5 miembros de la constitución idealizada a continuación:



rendimiento: 239 g.

20 Por la acetalización baja la proporción de azúcar de efecto reductor en la mezcla de productos a un 12,5%, referido a la glucosa. La formosa acetalizada tiene una viscosidad de solo 8.700 mPas a 55°C en comparación con 16.500 mPas de la formosa de partida. Debido a la baja viscosidad son las mezclas de acetal y cetal de este ejemplo más fácilmente miscibles o bien emulsionables con los hidroxipoliéteres e hidroxipoliésteres.

25

EJEMPLO 27.-

Este ejemplo describe la hidrogenación catalítica de las mezclas de formosa-azúcar obtenidas según la presente invención . 3500 g de la solución acuosa al 48% de formosa, totalmente desalada, libre de plomo, según el ejemplo 1, se mezclan con 80 g de níquel Raney y se hidrogena a 200 kp/cm<sup>2</sup> de presión de hidrógeno primeramente a temperatura ambiente hasta que ya no se recoge ningún hidrógeno más. Después se aumenta la temperatura lentamente, en varias etapas, a 160°C y se elimina la hidrogenación. Después de una duración total de la hidrogenación de 6 a 10 horas estaba terminado. Después de separar por filtración del catalizador se obtiene una solución clara, incolora, de la que por concentración en vacío se obtiene 1700 g de una mezcla viscosa de alcoholes polivalentes. La mezcla es incolora, inactiva a la solución de Fehling y estable al amarronamiento a hervir con alcalis.

Según el análisis de cromatografía de gas tiene la mezcla de formita, después de efectuada la sililización, la siguiente distribución molecular:

partes de C <sub>2</sub>	1,58% en peso
partes de C <sub>3</sub>	2,29% en peso
partes de C <sub>4</sub>	4,23% en peso
partes de C <sub>5</sub>	12,98% en peso
partes de C <sub>6</sub>	45,96% en peso
partes de C <sub>7</sub> y mayor molecularidad	32,96% en peso

En total contiene la formita 46% en peso de grupos hidroxilo.

a) 140 g de la formita se reesterifican con 630 g de estearinato de metilo en 1200 g de dimetilformamida en presencia de

15 g de metilato sódico a 100°C y 180 torr hasta que ya no se disocie más metanol. Después de retirar destilativamente la dimetilformamida se obtiene una masa cerosa que por tratamiento con agua caliente se libera de la formita sin esterificar. La suspensión acuosa se exprime del agua en exceso y se seca en vacío. Se obtiene una masa blanca, cerosa, con buenas propiedades tensioactivos.

b) 140 g de la formita se hacen reaccionar a 110°C en porciones con 290 g de isocianato estearílico fundido en presencia de 0,8 g de trietilendiamina como catalizador a un formita-esteariluretano que lleva grupos hidroxilo libres. Después de un periodo de reacción de una hora se enfría la mezcla de reacción. Se obtiene un producto ceroso con buenas propiedades emulsionantes.

c) 112 g de la formita se acetilan cuantitativamente con 408 g de anhídrido de ácido acético (4 moles) es decir empleando aproximadamente 1 mol de anhídrido de ácido acético en exceso, a 120°C, en presencia de 0,6 g de acetato sódico como catalizador, en el transcurso de dos horas. Después de retirar el ácido acético formado y el anhídrido de ácido acético sin reaccionar se obtiene en un rendimiento de 280 g una mezcla de poliacetilo-formita que puede servir como plastificante para materiales sintéticos, especialmente para materiales espumados blandos de poliuretano y materiales espumados duros de poliuretanos con propiedades interesantes elastificantes.

EJEMPLO 28.-

Como descrito en el ejemplo 27 c) se acetila la formosa del ejemplo 1 deshidratada, no reducida. Se obtienen formas modificadas en las cuales los grupos ciclosemiacetales de las mezclas de azúcar están totalmente acetiladas y las al-



reacción teñidos de rojo tirando a marrón. Después de deshidra-  
tar los productos de reacción en el evaporador rotativo a 70°  
y 18 torr se obtienen, en ambos casos a) y b) productos de  
transformación de formosa según Maillard altamente viscosos  
que tienen un color marrón tirando a rojo.

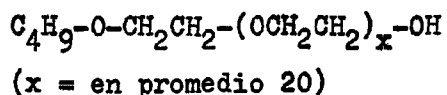
Son excelentemente adecuados para la obtención  
de materiales espumados duros de poliuretano- poliúrea de cé-  
lulas abiertas con alta resistencia a la inflamación y re-  
presentan también interesantes curtientes.

EJEMPLO 31.-

El empleo de formosas obtenidas según la presen-  
te invención y sus productos de modificación como componentes  
de partida para la obtención de materiales espumados de poli-  
uretano resistentes a la inflamación.

a) En 400 g de la formosa en bruto casi libre de formaldehido,  
al 48 %, en caso dado desalada, que se obtuvo trabajando en  
forma continua según el ejemplo 1, se disuelven 128 g de úrea  
(2,13 moles). La solución se concentra en el evaporador rota-  
tivo en vacío aproximadamente hasta un contenido en sólidos de  
un 80% en peso (solución A).

57 partes en peso de la solución A, conteniendo  
aproximadamente .30 partes en peso de formosa, 20 partes en  
peso de úrea y 7,34 partes en peso de agua se mezclan a 35°C  
con 20 partes en peso de un poliéter mixto de óxido propilénico-  
óxido etilénico, iniciado con trimetilolpropano, de índice OH  
28. El poliéter contiene 0,6 partes en peso de un emulsionante  
de la constitución:



En la mezcla intensamente agitada se introducen

y agitan 1,2 partes de un estabilizador de silicona comercial (estabilizador OS 510 de Bayer AG),

0,2 partes en peso de endoetilenpiperazina y

0,25 partes en peso de octoato de estaño-(II) y a continuación

5 127 partes en peso de un producto de fosgenación de una mezcla industrial de condensado de anilina-formaldehído.

El poliisocianato empleado tiene un contenido en NCO del 29%. La formación de material espumado se inicia rápidamente, transcurre totalmente libre de perturbaciones y ha  
10 terminado después de 5 minutos. Se obtiene un material espumado, duro, de células abiertas, conteniendo grupos úrea y biuret con un peso específico de  $27,5 \text{ kg/m}^3$ .

A pesar del alto contenido de agua en la receta no se observa en el material espumado terminado ninguna coloración del núcleo. Se ha inhibido totalmente la molesta formación de olor como caramelo en el material espumado. Teniendo  
15 en consideración todos los equivalentes NCO, OH, y  $\text{NH}_2$  empleados (incluyendo el agua empleada simultáneamente) da el cálculo que la espuma dura se preparó con el índice de núcleo 45. Tiras  
20 de material espumado duros cortadas, de 2 cm de anchura, 1 cm de espesor y 10 cm de longitud no se pueden inflamar con una llama de mechero Bunsen, la velocidad de translación de la llama es por lo tanto igual a cero. Mediante inflamación de  
25 la tira con la llama del mechero Bunsen durante más de 30 seg. tampoco se puede lograr ninguna expansión de las llamas. El proceso de combustión se expresa solamente en una carbonización de material espumado y en la disociación de gases de combustión ricos en agua.

b) Se procede como descrito bajo a) pero a la mezcla de poliols  
30 se le agregan 5 partes en peso de un asociado de 1 mol de pro-

pilenglicol y 1 mol de  $\xi$ -caprolactama como catalizador activo para la reacción de propulsión. Se obtiene un material espumado duro de células abiertas como descrito bajo a) donde la formación de espuma ya ha terminado después de 4 minutos y tiene un peso específico de 25 kg/m<sup>3</sup>. El material espumado tiene la misma inhibición buena a las llamas como el producto descrito bajo a).

c) Se procede como descrito en a) pero se agregan 2 partes de  $\xi$ -caprolactama para activar más fuertemente la reacción de isocianato/agua y la cantidad de poliisocianato empleado se eleva a 244 partes en peso. De esta manera se trabaja aproximadamente en el margen de índice 90. La espuma dura obtenida no alcanza la resistencia a las llamas como el material espumado bajo a), pero después de su inflamación tiene tendencia a la auto-extinción.

d) Se procede como descrito bajo a) pero la formosa se sustituye por la misma cantidad de formosa aldolizada con formaldehído según el ejemplo 25 en la posición  $\alpha$  con respecto a los grupos carbonilo. Como esta formosa  $\alpha$ -aldolizada por molécula contiene como mínimo dos grupos hidroxilo primarios transcurre el proceso de espumación con igual concentración de catalizador en 1,5 minutos más rápido, medido tomando como base el tiempo de subida. El material espumado duro presenta en su espumación un margen de característica de 45 y una resistencia a la inflamación igual de buena como el producto descrito bajo a).

La inhibición a la formación de llamas alta descrita bajo a), b) y c) en los materiales espumados duros elastificados, obtenidos con índices de características bajos se debe posiblemente al agua de deshidratación que se forma

así como al agua que se forma por condensación de los grupos carbonilo de la formosa con la úrea durante el proceso de combustión,

5 e) Se procede como descrito bajo a) pero la parte de formosa en la receta se sustituye por 55 partes en peso de las siguientes formosas modificadas:

e<sub>1</sub>) formosa según el ejemplo 8 f) (modificación con ciclohexanona metilolizada,

10 e<sub>2</sub>) formosas según el ejemplo 18 c) (modificación con diciandiamida)

e<sub>3</sub>) formosas según el ejemplo 18 f) (modificación con melamina)

e<sub>4</sub>) formosas según el ejemplo 23 a) (modificación con dietilfosfito

e<sub>5</sub>) formosas según el ejemplo 30 a) (modificación según Maillard)

15 e<sub>6</sub>) mezcla recién preparada de 33 partes en peso de formosa, 36 partes en peso de dietilfosfito y 20 partes en peso del polihidroxi políéter elastificante descrito bajo a).

20 Las formosas modificadas contienen en cada caso 7 partes en peso de agua. Los materiales espumados duros elastificados obtenidos según e<sub>1</sub>) hasta e<sub>6</sub>) son de amplias células abiertas y presentan los siguientes procesos específicos y propiedades de inflamación:

Ejemplo	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	comportamiento a la inflamación
25 e <sub>1</sub>	30	excelente inhibición a la inflamación y tendencia a la carbonización como en el ejemplo 34 a)
e <sub>2</sub>	27	
e <sub>3</sub>	29	
e <sub>4</sub>	25	
e <sub>5</sub>	24	
e <sub>6</sub>	26	alta resistencia a la inflamación y tendencia a carbonizar.

30

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.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de alcoholes polivalentes de bajo peso molecular así como, en caso dado, hidroxialdehidos e hidroxicetonas, por condensación de formaldehido en un medio de reacción acuoso en presencia de compuestos de metal como catalizador, así como compuestos capacitados para la formación de endiol, como co-catalizador, caracterizado porque gases de síntesis conteniendo formaldehido se introducen a temperaturas entre 10 y 150°C, en forma continua o discontinua, en un líquido de absorción que contiene
- a) 5 hasta 99% en peso de agua,
  - b) 0,1 hasta 90% en peso de compuestos capacitados para la formación de endiol, como co-catalizador,
  - c) 0 hasta 20% en peso de compuestos de metal solubles o insolubles, que en caso dado están ligados a soportes de alto peso molecular, como catalizador, y
  - d) 0 hasta 60% en peso de uno o de varios alcoholes mono- ó polivalentes, de bajo peso molecular, y/o compuestos poli-hidroxílicos de alto peso molecular, y que muestra un pH de 3 a 10, el formaldehido, simultáneamente ó - en caso de que la solución de adsorción no contenga ningún catalizador - a continuación se condensa mediante adición de catalizador, la autocondensación del formaldehido se interrumpe con un contenido en formaldehido residual en la mezcla de reacción de un 0 a 10% en peso mediante enfriamiento y/o por desactivación del catalizador mediante ácidos, en forma en sí conocida, a continuación se retira el catalizador en forma conocida y, los grupos aldehido y ceto en caso dado existentes

en el producto de reacción, se reducen a grupos hidroxilo.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los gases de síntesis se conducen a través del líquido de absorción en reposo, que no contiene ningún catalizador, y solo después de la absorción de formaldehído se condensa a formosa mediante adición de catalizador al formaldehído absorbido.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque durante la condensación del formaldehído el pH se ajusta hasta una transformación del formaldehído de un 10 hasta 60% a 6 hasta 8,5 y, a continuación, hasta interrumpir la condensación, a 4,0 hasta 6,5.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los gases de síntesis se conducen a través de un líquido de absorción en reposo, que contiene un 0,01 hasta 20% en peso de catalizador, de manera que la adsorción y la condensación del formaldehído se desarrollen simultáneamente.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los gases de síntesis se conducen en forma continua a través de una columna de absorción donde el líquido de absorción se bombea en contracorriente con los gases de síntesis, extrayéndose continuamente del sistema una cantidad tal del líquido de absorción, de manera que el volumen del  
25 líquido de absorción en la columna de absorción se mantenga esencialmente constante.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el líquido de absorción no contiene ningún catalizador, de manera que la formación de formosa se desarrolla esencialmente solo fuera de la columna de absorción y porque en la columna de absorción se introduce en forma continua una cantidad tal de compuestos capacitados para la formación de endiol de manera que la concentración del co-catalizador en el líquido de absorción se mantenga esencialmente constante.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque en forma continua se introduce en la columna de absorción una cantidad de catalizador tal de manera que su concentración en el líquido de absorción se encuentre entre 0,01 y 20% en peso, de manera que en la columna de absorción se efectúa simultáneamente la absorción del formaldehído y la condensación a formosa.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el formaldehído en la columna de absorción se transforma solo parcialmente en formosa y la restante parte de la reacción de condensación se efectúa en un recipiente de reacción conectado a continuación.

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 6 y 8, caracterizado porque la condensación del formaldehído, que se desarrolla fuera de la columna de absorción, se efectúa en una cascada de calderas provistas de agitador.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 6 y 8, caracterizado porque la reacción de condensación de formaldehído,

que se desarrolla fuera de la columna de absorción, se efectúa en forma continua en un tubo reactor.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 y 10, caracterizado porque el pH se ajusta, hasta una transformación del formaldehído de un 10 a 60% a 6,0 hasta 8,0 y a continuación, hasta interrumpir la reacción de condensación a 4,0 hasta 6,5.

10 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 11, caracterizado porque la condensación del formaldehído se desarrolla en presencia de 0,01 hasta 10% en peso, referido a la mezcla de reacción, de catalizador.

15 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la reacción de condensación del formaldehído se efectúa en presencia de 0,1 hasta 5% en peso, referido a la mezcla de reacción, como catalizador.

20 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque como catalizador se emplean compuestos de metales del primero al octavo grupo secundario o del segundo hasta el cuarto grupo principal del sistema periódico de los elementos.

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque como catalizadores se emplean compuestos del calcio o del plomo divalente.

16.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 15,

caracterizado porque como catalizadores se emplean los óxidos o hidróxidos de los metales.

5 17.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 15, caracterizado porque como catalizadores se emplean intercambiadores de iones cargados de iones de metal.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque los intercambiadores de iones contienen 50 hasta 300 miliequivalentes de grupos iones por 100 g de sólido.

10 19.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 13, caracterizado porque como catalizadores se emplean residuos de cenizas de materiales vegetales y/o biomásas.

15 20.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque el líquido de absorción contiene un 3 hasta 80% en peso de compuestos capacitados para la formación de endiol como co-catalizador.

21.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 20, caracterizado porque el líquido de absorción contiene un 10 hasta 70% en peso de compuestos de compuestos capacitados para la formación de endiol como co-catalizador.

20 22.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean mezclas de azúcar obtenidas por condensación de formaldehído.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, ca-

racterizado porque se emplean mezclas de azúcar que se caracterizan por las siguientes proporciones molares:

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

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

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

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

24.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean mezclas de hidroxicetonas, hidroxialdehidos, ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos cetocarboxílicos que se obtienen por oxidación parcial de polioles con como mínimo dos grupos hidroxilo en átomos de carbono adyacentes y que tienen un peso molecular entre 62 y 250.

25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque menos de un 70% de todos los grupos hidroxilo del alcohol polivalente están oxidados.

26.- Procedimiento según las reivindicaciones 24 y 25, caracterizado porque menos de un 50% de todos los grupos hidroxilo del alcohol polivalente están oxidados.

25 27.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean semiac-

tales del formaldehido de hidroxialdehidos e hidroxicetonas con 2 a 7 átomos de carbono.

5 28.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque como co-catalizador se emplean semiacetales del formaldehido de mezclas de azúcar que se obtienen por condensación de formaldehido.

29.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean azúcares caramelizados térmicamente y/o por tratamiento con bases.

10 30.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean azúcares invertidas naturales.

15 31.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean hidrolizados de di-y/o polisacáridos.

32.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean hidrolizados de homogenizados celulares vegetales y/o de biomasa.

20 33.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque como co-catalizador se emplean azúcares modificados según la reacción de Maillard.

34.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 33, caracterizado porque el líquido de adsorción contiene un 10

hasta 60% en peso de mono- o polialcoholes con un peso molecular entre 32 y 10.000.

5 35.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 34, caracterizado porque el líquido de absorción contiene un 10 hasta 40% en peso de polialcoholes con un peso molecular entre 62 y 400.

10 36.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 35, caracterizado porque el líquido de absorción contiene un 10 hasta 60% en peso de semiacetales del formaldehído de mono- ó polialcoholes con un peso molecular entre 32 y 10.000.

15 37.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 36, caracterizado porque durante la reacción de condensación del formaldehído o a continuación a ella se agregan 0,2 a 8% en peso, referido a la mezcla de reacción total, de aminas terciarias.

20 38.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 37, caracterizado porque los grupos carbonilo en los productos de condensación de formaldehído se reducen por tratamiento ulterior con una base inorgánica así como en caso dado formaldehído en exceso en el transcurso de 30 minutos hasta 12 horas a 10 hasta 100°C y un pH de 9 hasta 13 a grupos hidroxilo.

25 39.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 37, caracterizado porque los grupos carbonilo en los productos de condensación de formaldehído se transforman por reacción catalítica con hidrógeno en grupos hidroxilo.

40.- Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque como agente de reducción se emplea el hidrógeno existente en los gases de síntesis.

5 41.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 37, caracterizado porque el formaldehído residual en los productos del procedimiento se ligan por  $\alpha$ -metilolización de los grupos carbonilo existentes en los productos de reacción bajo adición de intercambiadores de iones básicos.

10 42.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 37, caracterizado porque el formaldehído residual existente en los productos de reacción se ligan por acidificación a valores pH de 1 a 3 bajo formación de acetal intrae o bien intermolecular.

15 43.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 37, caracterizado porque los productos de condensación de formaldehído se cianetilan por una ulterior reacción con acrilonitrilo.

20 44.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de alcoholes polivalentes de bajo peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito, en la presente Memoria. y dibujos.

Esta Memoria consta de ciento treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 MAR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ AGEBO Y ROMBO

P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

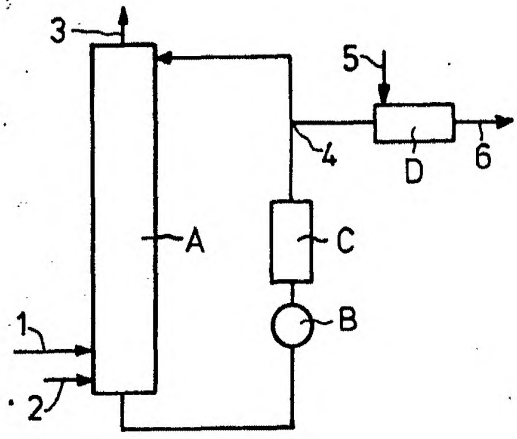


FIG. 1

ESCA  
KING

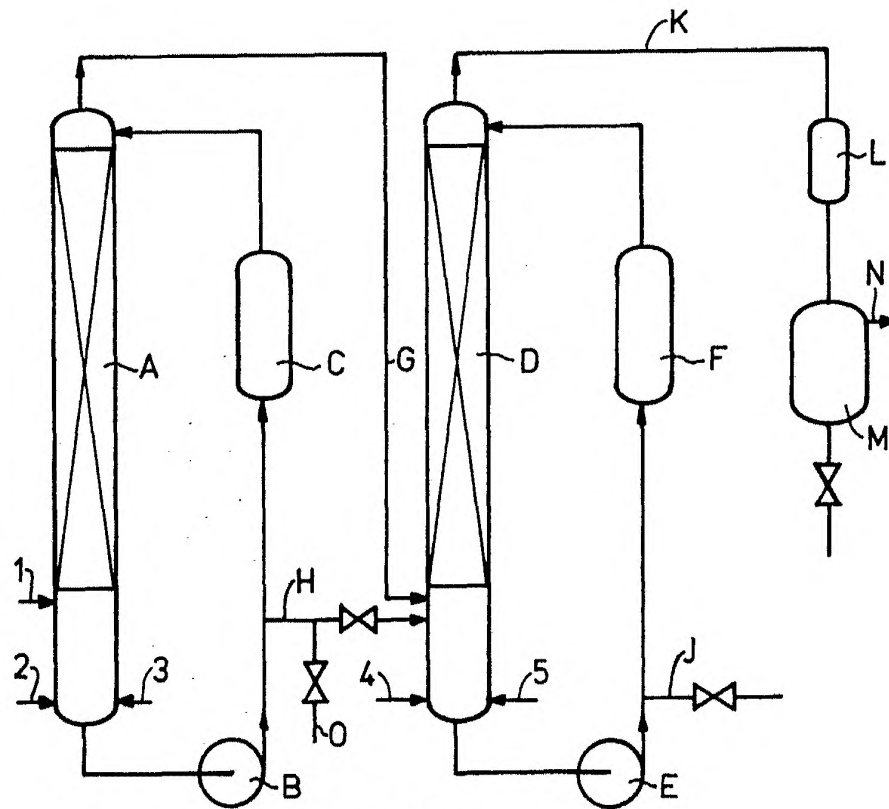


FIG. 2

29 MAR. 1978

Madrid

J. M. GOMEZ AGEDO Y RUBIO

Procurador J. Gomez Agedo