

20 DIC. 1978

471,509



ESPAÑA

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

11	NUMERO	12	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION
			6 JUL 1978

PATENTE DE INVENCION

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

46	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	P 26 39 083.0		31.8.76		Rep. Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PLASTICOS DE POLIURETANO.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
72	INVENTOR (ES)
	Gottfried Schneider., Kuno Wagner., Manfred Dietrich
73	TITULAR (ES)
74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con nuevos éteres de polialquilenglicol que están basados en una mezcla de alcoholes polihídricos obtenidos por auto-condensación de hidratos de formaldehído y que son unos materiales de partida valiosos para la producción de espumas de poliuretano.

Los procesos para la producción de éteres de polialquilenglicol son conocidos. En los procedimientos convencionales, los poliéteres se obtienen por polimerización de epóxidos sobre sí mismos o por la adición de estos epóxidos a componentes de partida que contienen átomos de nitrógeno reactivos. Componentes de partida preferidos en los procesos convencionales son, por ejemplo, sucrosa (DAS No. 1.064.938 y 1.176.358 y DOS No. 1.443.022), sorbitol (GB-PS No. 876.496; patente belga No. 582.076 y Modern Plastics, Mayo 1959, páginas 151-154) y diversos alcoholes polihídricos difuncionales y trifuncionales, tales como etilenglicol, propilenglicol, trimetilol propano y glicerol.

Los poliéteres -polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de 8 ó 6, se obtienen haciendo reaccionar sucrosa o sorbitol (u otros alcoholes de azúcares hexavalentes). En aquellos casos en donde tienen pesos moleculares relativamente bajos, estos poliéteres altamente funcionales son particularmente adecuados para la producción de espumas de poliuretano rígidas y semi-rígidas que se distinguen por una buena estabilidad dimensional.

5. Para la reacción de sucrosa y sorbitol con óxidos de alquileo a escala comercial, la mezcla de reacción debe ser capaz de agitarse de modo satisfactorio. El efecto de un calentamiento considerable desarrollado durante la reacción de óxidos de alquileo con compuestos hidroxilo, solamente puede disiparse de forma adecuada a condición de que la mezcla de reacción pueda agitarse totalmente.

10. Sin embargo, y bajo las condiciones aplicadas en la producción de poliésteres a escala industrial, es decir temperaturas de 95 a 115°C y presiones de 0,5 a 3,5 atmósferas manométricas, las mezclas de óxido de alquileo con sucrosa o sorbitol no pueden agitarse de forma apropiada. El problema de la agitación se presenta, sobre todo, en el caso de sucrosa y al comienzo de la adición de óxido de alquileo cuando todavía están presentes grandes cantidades de reactantes sólidos sin reaccionar. Las mezclas inadecuadamente agitables de sucrosa e hidróxido de metal alcalino, que se utilizan generalmente como catalizador en la producción de poliésteres, pueden dar lugar a una caramelización y a una carbonización sobre las paredes del recipiente de reacción que están calientes de forma inevitable teniendo en cuenta el calentamiento de la mezcla de reacción. Las mezclas de sorbitol y óxidos de alquileo son también difíciles de agitar en los casos en donde están presentes grandes cantidades de sorbitol sin reaccionar,

15.

20.

25.

debido a que el sorbitol está presente aún en forma sólida o justamente comienza a fundir a la temperatura de reacción (p.f. 97,7°C) , siendo las fusiones obtenidas de una viscosidad relativamente alta.

5. El sobrecalentamiento en las fusiones de sorbitol, que puede presentarse facilmente en las mezclas de reacción inadecuadamente agitadas, puede dar lugar a la formación de los denominados "anhidridos de sorbitol" o "sorbitanes" en presencia de hidróxidos de metal alcalino, los cuales a su

10. vez dan lugar a una pérdida de funcionalidad en los poliéteres resultantes y, por tanto, se presenta una deterioración en las propiedades de las espumas de poliuretanos rígidas producidas a partir de los mismos.

15. Con el fin de evitar estas desventajas, se ha propuesto usar mezclas de sucrosa o sorbitol con alcoholes polihídricos bifuncionales o trifuncionales de baja viscosidad como componentes de partida (DAS No. 1.285.741; DOS Nos. 1.443.372; 2.241.242; 2.521.759 y 2.549.449) o emplear soluciones acuosas de componentes de partida más altamente

20. funcionales.

25. Sin embargo, en los casos en donde se hace reaccionar sucrosa o sorbitol con óxidos de alquileo en solución acuosa o en mezcla con glicoles, ocurren facilmente reacciones secundarias indeseables, tal como la hidrólisis parcial de los óxidos de alquileo por el agua usada como medio

de reacción. Los óxidos de alquileo hidrolizados, los polialquilenglicoles formados a partir de los mismos por reacción con más óxido de alquileo y los otros productos secundarios formados, cuya presencia se refleja en un oscurecimiento pronunciado del color de la mezcla de reacción, afecta de modo adverso a las propiedades de las espumas de poliuretanos rígidas y semi-rígidas producidas a partir de dichos hidroxialquil éteres de sucrosa o sorbitol.

5. Una desventaja de las espumas de poliuretano rígidas obtenidas a partir de los poliéteres de sucrosa producidos de este modo, es su número limitado frecuentemente de células cerradas y su pobre capacidad de aislamiento térmico.

10. Otro efecto de la elevada proporción de productos secundarios bifuncionales y trifuncionales en los poliéteres de este tipo, es que las espumas de poliuretano rígidas producidas a partir de estas mezclas de poliéter muestran una estabilidad dimensional reducida.

15. Los poliéter-polióles que han sido obtenidos haciendo reaccionar sucrosa o mezclas de sucrosa/glicol y que tienen un peso molecular promedio de 500 a 1500, son líquidos de una viscosidad relativamente alta. Teniendo en cuenta la elevada viscosidad, la mezcla de reacción experimenta una disminución de fluidez durante el proceso de espumado como resultado de lo cual se llenan inadecuadamente los moldes utilizados para el espumado en moldes.

20. Los poliéter-polióles que han sido obtenidos haciendo reaccionar sucrosa o mezclas de sucrosa/glicol y que tienen un peso molecular promedio de 500 a 1500, son líquidos de una viscosidad relativamente alta. Teniendo en cuenta la elevada viscosidad, la mezcla de reacción experimenta una disminución de fluidez durante el proceso de espumado como resultado de lo cual se llenan inadecuadamente los moldes utilizados para el espumado en moldes.

25. Los poliéter-polióles que han sido obtenidos haciendo reaccionar sucrosa o mezclas de sucrosa/glicol y que tienen un peso molecular promedio de 500 a 1500, son líquidos de una viscosidad relativamente alta. Teniendo en cuenta la elevada viscosidad, la mezcla de reacción experimenta una disminución de fluidez durante el proceso de espumado como resultado de lo cual se llenan inadecuadamente los moldes utilizados para el espumado en moldes.

En adición, se desarrolla una distribución irregular de densidad grosera dentro de la espuma de poliuretano que afecta de modo adverso a su resistencia a la compresión.

5. Los poliéteres que resultan adecuados para la producción de espumas de poliuretano flexibles se obtiene generalmente por métodos conocidos, es decir reaccionando polioles trifuncionales, tales como glicerol o trimetilol propano, con óxido de propileno u óxido de etileno o con
10. una mezcla de dichos óxidos. En muchos casos, el componente de partida se hace reaccionar también primeramente con óxido de propileno y a continuación con óxido de etileno, de modo que se forman poliéteres que contienen predominantemente grupos hidroxilos terminales primarios.
15. Desafortunadamente, las espumas de poliuretano producidas a partir de poliéter-polioles de este tipo son frecuentemente insatisfactorias en relación con su dureza a la compresión. En consecuencia, para obtener espumas flexibles de poliuretano que tienen una dureza a la compresión
20. aumentada, se ha propuesto mezclar los componentes de partida bifuncionales y trifuncionales con sorbitol o sucrosa y reaccionar las mezclas así preparadas con un gran exceso de óxido de etileno, para formar poliéter polioles que tienen un peso molecular promedio de 1000 a 10.000 (DOS Nos. 2.521.739 y
25. 2.549.449). La reacción de sorbitol solo con óxidos de al-

quileno para formar poliéter polioles de peso molecular relativamente elevado, teniendo un índice hidroxilo de 20 a 60, ya es conocida también.

5. Sin embargo, la producción de dichos poliéter polioles por procesos convencionales implica también dificultades teniendo en cuenta el hecho de que las mezclas de los componentes de partida tienen una consistencia pastosa o bien son líquidos de una viscosidad relativamente alta a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada. En consecuencia, los componentes de partida de este tipo no pueden bombearse fácilmente a través de las tuberías y, por esta razón, requieren una instalación elaborada cuando se producen los poliéter polioles a escala industrial.

15. Como en el caso de los poliéteres de espuma rígida, estas mezclas no pueden ser agitadas satisfactoriamente. Por esta razón, la velocidad de reacción de los óxidos de alquilenos se reduce, dando lugar a pobres rendimientos en volumen-tiempo en la producción de los poliéter polioles. En adición, los productos secundarios formados por descomposición de las mezclas de reacción inadecuadamente agitadas sobre las paredes calientes del recipiente de reacción, conducen a reducciones en la calidad de los poliéter polioles resultantes con respecto a su funcionalidad hidroxilo. En muchos casos, se obtienen poliéteres de color amarillo a marrón.

25. Por tanto, un objeto de la presente invención con-

siste en sintetizar éteres de polialquilenglicol que no tienen las desventajas anteriormente indicadas y otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de dichos éteres, según el cual los éteres de polialquilenglicol cuya funcionalidad se puede ajustar para satisfacer la aplicación particular proyectada, puede obtenerse fácilmente sin prácticamente ninguna de las desventajas de los procesos convencionales.

Según la presente invención, estos objetos se consiguen sometiendo mezclas de alcoholes polihídricos, que han sido sintetizados por auto-condensación de hidrato de formaldehído para formar hidroxialdehídos e hidroxicetonas, seguido o acompañado por la reducción de los grupos carbonilo, opcionalmente en mezcla con un poliol y/o monoamina y/o poliamina de bajo peso molecular, a una reacción de alcoxilación en presencia de catalizadores.

En consecuencia, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de poliéter polioles que tienen un peso molecular promedio de 200 a 10.000 y una funcionalidad hidroxilo media de 2 a 7, preferiblemente 2,5 a 6 y, con preferencia particular, de 2,8 a 5,5, que se distingue por el hecho de que se hace reaccionar uno o más óxidos de alquileo, opcionalmente en sucesión, con una mezcla de alcoholes polihídricos que han sido obtenidos por auto-condensación de formaldehído, seguido por reducción de

los productos de condensación, y que ha sido mezclado opcionalmente con alcoholes y/o monoaminas o poliaminas difuncionales o trifuncionales, de bajo peso molecular.

5. La producción de mezclas de alcoholes polihídricos por auto-condensación de hidratos de formaldehído, seguido por reducción de los productos de condensación, es conocida.

10. A este respecto, se hace referencia, a Pfeil, Chemische Berichte 84, 229 (1951), Pfeil et al, Chemische Berichte 85, 303 (1952), patentes alemanas, Nos. 822.385; 830.951 y 884,798 y patente US No. 2.224,910. Puesto que estos procedimientos conocidos están sujetos a diversas desventajas (catalizadores toxicológicamente perjudiciales, pobres rendimientos en volumen-tiempo, productos secundarios coloreados que interfieren con la ulterior hidrogenación),
15. es preferible, de acuerdo con la invención, usar, como componentes de partida, productos de condensación que se han obtenido por nuevos procedimientos.

20. Estos nuevos procedimientos proporcionan productos incoloros de condensación de formaldehído que están libres de productos de descomposición y que pueden hidrogenarse fácilmente empleando pequeñas cantidades de catalizadores de hidrogenación para formar alcoholes polihídricos. Las mezclas de compuestos polihidroxílicos obtenidos no requieren purificación adicional.

25. Otra ventaja del nuevo proceso es que la auto-condensación del formaldehído puede controlarse de tal modo que la distribución de producto de las mezclas resultantes de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular puede variarse según la aplicación proyectada y ajustarse de forma

25.

reproducible. De acuerdo con uno de los nuevos procesos (Offenlegungsschrift alemana No. 2:639:084), la condensación del formaldehído hidratado se efectúa en presencia de sales de plomo (II) solubles o insolubles, opcionalmente ligadas a soportes de alto peso molecular, como catalizador, y en presencia, como co-catalizador, de una mezcla de hidroxialdehídos e hidroxicetonas del tipo formado

5. en la condensación de hidratos de formaldehído y que se caracterizan por las siguientes relaciones molares:

10. C_3 - compuestos/ C_4 - compuestos = de 0,5 a 2,0.

C_4 - compuestos/ C_5 - compuestos = de 0,2 a 2,0.

C_5 - compuestos/ C_6 - compuestos = de 0,5 a 5,0.

ascendiendo la proporción de componentes que contienen de 3 a 6 átomos de carbono a por lo menos 75% en peso, preferiblemente a más de 85% en peso, basado en el co-catalizador total.

15. La temperatura de reacción es generalmente de 70 a 100°C, preferiblemente de 80 a 100°C y el pH de la solución de reacción se ajusta en primer lugar a 6-7, preferiblemente 6,5-7 y a continuación a 4-6, preferiblemente 5-6, mediante la adición controlada de una base inorgánica u orgánica hasta una conversión de 10 a 60%, preferiblemente de 30 a 50%. Sorprendentemente se ha encontrado que la distribución de producto de las correspondientes mezclas de poliol, hidroxialdehído e hidroxicetona, pueden variarse reproduciblemente teniendo distintos contenidos en formaldehído residual (de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 0,6% en peso) mediante este control particular del pH y por ulterior enfriamiento.

20.

25.

Una vez que la auto-condensación del hidrato de formaldehído se ha detenido a un contenido en formaldehído residual de 0 a 10% , preferiblemente 0,5 a 6% en peso de formaldehído, por enfriamiento y/o desactivación con ácidos del catalizador conteniendo plomo, el catalizador se retira de forma conocida y los grupos aldehído y ceto presentes en el producto de reacción se reducen a grupos hidroxilo.

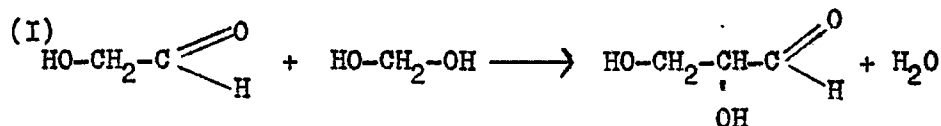
Aunque es sabido que los hidroxialdehídos e hidroxicetonas se pueden reducir usando formaldehído (por ejemplo, se puede sintetizar pentaeritritol a partir de acetaldehído y formaldehído, para cuya finalidad el acetaldehído es metilolado inicialmente para formar pentaeritrosa y a continuación se reduce mediante formaldehído en exceso), tales reacciones de reticulación Cannizzaro solamente pueden realizarse en medios altamente alcalinos. En consecuencia, es extremadamente sorprendente el haber encontrado que estas reacciones tienen lugar con rendimientos de 30 a 75%, incluso en la gama ácida de pH, según el nuevo procedimiento.

De este modo, se reduce ventajosamente un gran número de los grupos carbonilo, simplificando ello considerablemente la ulterior separación de los grupos carbonilo residuales por hidrogenación o reducción.

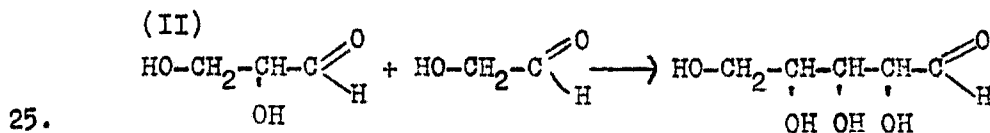
Igualmente, es también sorprendente el haber encontrado que las soluciones acuosas concentradas altamente de polioles, hidroxialdehídos e hidroxicetonas, pueden obtenerse de este modo en rendimientos de 95 a 98% y con alta reproductibilidad de la funcionalidad OH media. Estas soluciones acuosas altamente concentradas son totalmente in-

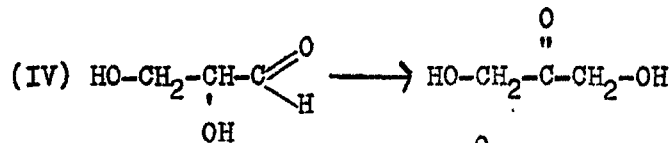
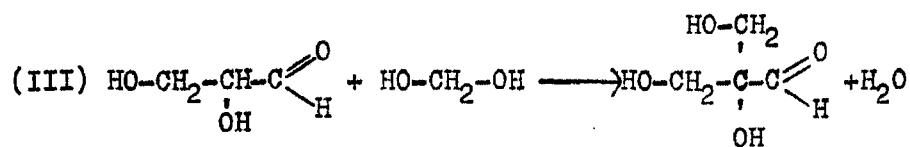
- coloras y, en consecuencia, no tienen que ser purificadas adicionalmente y decoloradas mientras que, como anteriormente se ha mencionado, con frecuencia se forman productos secundarios altamente decolorados y molestos en los procesos convencionales como resultado de las reacciones de descomposición. La hidrogenación catalítica de la mezcla de reacción incolora producida por el proceso descrito anteriormente, después de la separación de los catalizadores que contiene plomo por simples reacciones de precipitación, se efectúa bajo condiciones suaves tales como las aplicadas generalmente en la hidrogenación catalítica de azúcares.

- En la auto-condensación de formaldehído, se forma inicialmente aldehído glicólico en una primera etapa a partir de dos moléculas de formaldehído. Por la adición de más formaldehído, se forma aldehído de glicerol según el siguiente esquema:

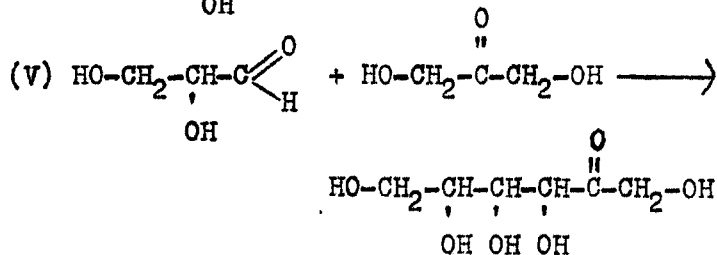


- Las mezclas de hidroxialdehídos y cetonas de peso molecular relativamente alto, se forman a partir de los mismos según diversas reacciones secundarias de las cuales a continuación se ejemplifican algunas:

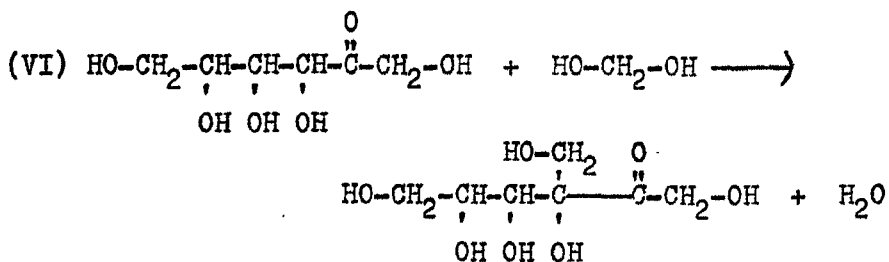




5.



10.



15.

En el proceso descrito, la condensación del formaldehído se efectúa preferiblemente usando soluciones acuosas de formaldehído de concentración comercial normalizada (de 30 a 50% en peso de formaldehído) que se han estabilizado con metanol u otros estabilizadores conocidos. Sin embargo, es posible también utilizar soluciones de formaldehído no estabilizadas conteniendo proporciones de formaldehído sólido, polimerizado y/o emplear dispersiones de para-formaldehído debido a que, en el transcurso del proceso, estos sólidos se disuelven por despolimerización y se condensan también en hidroxialdehídos e hidroxicetonas. La reacción de condensación se puede realizar utilizando soluciones de

20.

25.

- formaldehido de incluso mayor concentración, por ejemplo del tipo obtenido por despolimerización de para-formaldehido o por concentración de soluciones de formaldehido de baja concentración in vacuo. Por ejemplo, los hidroxialdehidos e hidroxicetonas se pueden obtener en rendimientos muy buenos condensando una solución de formaldehido al 65% obtenida por concentración de una solución de formaldehido al 37% in vacuo. Naturalmente, el proceso se puede aplicar también a soluciones de formaldehido menos concentradas, si bien es menos preferible, por razones económicas, emplear soluciones de formaldehido de baja concentración, teniendo en cuenta los costos de energía adicional requeridos para evaporar el disolvente.
- 5.
- 10.

- La formación de hidroxialdehidos e hidroxicetonas tienen lugar de un modo extremadamente rapido. Por ejemplo, una cantidad tan alta como 80% aproximadamente del formaldehido introducido inicialmente se ha convertido en general después de un tiempo de reacción de solo 30 mn, y, después de 40 mn, el contenido en formaldehido de la solución asciende a solo 1-1,5%, correspondiente a una conversión del 96-97%. En consecuencia, los rendimientos en volumen-tiempo del nuevo procedimiento son superiores a los obtenidos en los procedimientos conocidos para la producción de hidroxialdehidos e hidroxicetonas por auto-condensación de formaldehido. En comparación con el proceso descrito, por
- 15.
- 20.
- 25.

ejemplo, en la patente alemana, 884.794, el rendimiento en Volúmen-tiempo se mejora en un factor de 12 a 14.

- Como anteriormente se ha mencionado, la auto-condensación del formaldehido para formar hidroxialdehidos e hidroxicetonas es promovida por compuestos solubles en agua de plomo, en particular acetato de plomo (II), formato de plomo (II) y nitrato de plomo (II). Sin embargo, y puesto que las soluciones comerciales de formaldehido muestran normalmente una ligera reacción ácida, es posible también emplear compuestos de plomo insolubles en agua, tales como carbonato de plomo (II), óxido de plomo (II) e hidróxido de plomo (II) y también sales de plomo (II) de ácido oxálico, fenol, tiofenol o ácido salicílico como catalizador. El catalizador se usa generalmente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso aproximadamente, con preferencia de 0,2 a 5% en peso, basado en el formaldehido empleado.
- En general, los iones plomo (II) se separan por precipitación con iones carbonato antes de la elaboración o hidrogenación de los productos de reacción. A este respecto, es de una ventaja particular y, en el interés del control de la contaminación, particularmente deseable, el poder reutilizar estas sales de plomo precipitadas como catalizadores bien directamente o bien por medio del acetato. En consecuencia, los productos residuales ecológicamente perjudiciales, formados en los procesos convencionales, son

evitados mediante el nuevo procedimiento. Por esta razón, el proceso es ecológicamente y también económicamente superior a los procesos convencionales en relación con el reciclaje del catalizador que contiene plomo.

5. Los iones de plomo (II) usados como catalizador se pueden separar también por deposición electrolítica en forma de plomo elemental. En este caso, igualmente, es posible reutilizar el plomo como catalizador para el proceso de producción, por ejemplo mediante conversión en el acetato.

10.

Asimismo, los iones de plomo (II) pueden separarse de la solución de reacción de forma simple mediante bombeo de la solución de reacción sobre intercambiadores de iones catión-activos. Como se demuestra por análisis de absorción atómica, ya no puede detectarse plomo en la solución de reacción tratada de este modo.

15.

Los intercambiadores de iones, que están total o parcialmente cargados con plomo durante la purificación de las soluciones de reacción, es decir separación del plomo de las mismas, o los intercambiadores de iones a los cuales se han aplicado específicamente iones plomo mediante contacto con una solución de sal de plomo, pueden usarse también como catalizadores para la auto-condensación de formaldehído. Se ha encontrado que estas resinas intercambiadores de iones cargadas con plomo, por ejemplo resinas de polies-

20.

25.

- tireno sulfonadas ya conocidas, reticuladas con divinil benceno, resinas de ácido acrílico reticuladas o derivados de urea-formaldehído modificados, catalizan la condensación del formaldehído tan eficazmente como las sales de plomo solubles mismas. Una ventaja particular a este respecto es que las cantidades de plomo utilizado pueden reducirse considerablemente en comparación con los procesos convencionales. Otra ventaja reside en que estos intercambiadores de iones cargados con plomo pueden recuperarse directamente durante la desalificación de la solución de reacción y, después de su empleo como catalizador, pueden volverse a emplear para la desalificación.

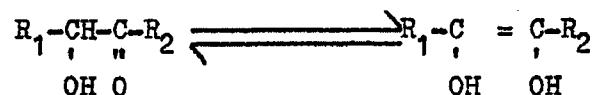
A este respecto, es de una ventaja particular el adoptar el siguiente procedimiento:

15. En función de la cantidad de mezcla, se añade a la solución de reacción, como catalizador sólido, cierta cantidad de resina intercambiadora de iones cargada con plomo. Durante la reacción, los iones plomo salen de la solución de reacción, como resultado de lo cual el catalizador sólido se agota gradualmente en iones plomo. Al término de la reacción, la solución de reacción se filtra bajo succión del intercambiador de iones y se libera del plomo mediante paso sobre intercambiadores de iones que no están cargados o solamente están cargados de forma parcial con plomo. Después de un uso repetido, aquella parte de la
- 20.
- 25.

resina intercambiadora de iones que se utilizó como catalizador sólido está tan fuertemente agotada en iones plomo que su actividad catalítica disminuye en cierto grado.

5. Por el contrario, la otra parte de la resina intercambiadora de iones que fué utilizada para separar el plomo presente en la solución, se encuentra ahora cargada muy fuertemente con iones plomo. Una vez que ambas partes han sido enjuagadas con agua, la parte que fué utilizada para separar el plomo de la solución de reacción se utiliza como catalizador mientras que la otra parte, que mientras tanto ha dejado de estar totalmente cargada con plomo, se utiliza para absorber los iones plomo presentes en la mezcla de reacción.
- 10.
15. De este modo, el plomo requerido para la catálisis puede utilizarse totalmente sin emplearse continuamente nuevas cantidades de sales de plomo, formando productos residuales perjudiciales. En consecuencia, este procedimiento es de un interés particular tanto por razones económicas como ecológicas.
20. Una característica particular del nuevo procedimiento reside también en el empleo de un co-catalizador particular.
25. A partir de la literatura existente se sabe que los compuestos que contienen grupos enodiol o compuestos

capaces de formar grupos enodiol de acuerdo con la ecuación:



5. en donde R₁ y R₂ representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo, hidroxialquilo o arilo, pueden utilizarse como co-catalizadores en la auto-condensación de formaldehído. Según la patente USA nº 2.224.910, para esta finalidad se utilizan particularmente glucosa, ácido ascórbico, fructosa, benzoina, aldehído glicólico, eritrosa, reductonas
10. y azúcar invertido. Los co-catalizadores están proyectados para evitar el periodo de inducción que se presenta al comienzo de la auto-condensación de formaldehído. Sin embargo, la mayoría de estos co-catalizadores solamente desarrollan su actividad catalítica a valores pH superiores o iguales
15. a 7. Sin embargo, en esta gama de pH se presenta el desproporcionamiento del formaldehído en un grado elevado, conduciendo a la formación de productos secundarios indeseables y a una reducción del rendimiento. Otros co-catalizadores solamente se pueden producir mediante procesos de
20. síntesis complicada y, por esta razón, resultan costosos.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que la auto-condensación de formaldehído se puede realizar sin inhibición al comienzo de la reacción, incluso a valores pH inferiores a 7, a condición de que el co-catalizador

25. usado sea una mezcla particular de hidroxialdehídos e hi-

droxicetonas (que pueden contener también alcoholes polihi-
dricos catalíticamente inactivos) del tipo obtenido en la
condensación de hidrato de formaldehído y caracterizados
por las siguientes relaciones molares:

5. C_3 -compuestos/ C_4 -compuestos = de 0,5 a 2,0
 C_4 -compuestos/ C_5 - compuestos = de 0,2 a 2,0
 C_5 -compuestos / C_6 -compuestos = de 0,5 a 5,0.

La mezcla de co-catalizador contiene al menos
75% en peso, preferiblemente más del 85% en peso, de com-
ponentes C_3 - C_6 .

10.

La mezcla de producto que se obtiene en el nuevo
procedimiento y que normalmente reside dentro de las rela-
ciones molares específicas de componentes C_3 - C_6 , y a con-
dición de que se mantengan las condiciones de reacción

15.

preferidas anteriormente definidas, se utiliza con prefe-
rencia como co-catalizador. Sin embargo, es también posible
desde luego utilizar mezclas de hidroxialdehídos y cetonas
obtenidas por procesos convencionales, a condición de que
se mantengan las relaciones de mezcla necesaria de los com-

20.

ponentes (la relación cuantitativa necesaria de los compo-
nentes C_3 - C_6 puede ajustarse opcionalmente, por ejemplo,
añadiendo aldehído de glicerol, eritrosa o fructosa y glu-
cosa). Como anteriormente se ha mencionado, sin embargo,
los productos de condensación según la técnica anterior

25.

contiene frecuentemente productos de reacción parda y han

de ser purificados antes de que puedan utilizarse como co-catalizador.

5. En general, el co-catalizador se utiliza en cantidades de 0,1 a 50% en peso aproximadamente, con preferencia de 0,5 a 5% en peso, y, con especial preferencia de 1 a 3% en peso, basado en el formaldehído usado.

10. En presencia del co-catalizador anteriormente definido, la reacción de condensación tiene lugar tan rápidamente que conduce a las ventajas antes citadas en relación al rendimiento en volumen-tiempo mejorado. Puesto que la condensación del formaldehído para formar hidroxialdehídos e hidroxicetonas bajo las condiciones de reacción anteriormente definidas, tiene lugar tan rápidamente a temperaturas por encima de 95°C que la mezcla de reacción se calienta espontáneamente por el calor liberado, la solución de reacción solamente necesita calentarse a 90-100°C, tras lo cual se puede eliminar la fuente externa de calor. Las cantidades de calor liberado durante la reacción exotérmica son de este modo tan grandes que la solución de reacción se mantiene en ebullición suave en todo el periodo de reacción.
15. Sin embargo, la velocidad de la reacción a la gama de pH anteriormente mencionada es lo suficientemente baja para permitir la interrupción de la reacción en cualquier momento mediante refrigeración externa o mediante la adición de
20. ácidos en aquellos casos en donde se requiere el correspon-
- 25.

diente contenido en formaldehído residual o la distribución de producto asociada. El control de pH descrito es de una ventaja particular ya que, a esta gama, la velocidad de reacción, se puede controlar muy fácilmente alterando simplemente el pH en un grado ligero. Cualquier cantidad

5. relativamente grande de calor desprendido a pesar de lo anterior, que conduciría a una ebullición más fuerte, puede disiparse muy fácilmente por refrigeración externa.

Bases inorgánicas adecuadas para la auto-condensación del formaldehído son, por ejemplo, NaOH, KOH, CaO,

10. Ca(OH)₂, MgO y Mg(OH)₂.

Bases orgánicas adecuadas, son, por ejemplo, urotropina, piridina, aminas secundarias y terciarias y también complejos de "éter corona" de metales alcalinos.

La reacción de condensación del formaldehído se puede realizar con ventaja particular en una cascada

15. continua de recipientes equipados con agitador. En esta modalidad del procedimiento, el contenido en formaldehído residual se puede ajustar exactamente variando el tiempo de residencia en los recipientes individuales. La distribución del producto de la mezcla de reacción y la funcio-

20. nabilidad hidroxilo media de la mezcla de alcoholes polihi-
drícos obtenible de la misma por reducción, puede variarse fácilmente dentro de amplios límites y reproducirse de

25. este modo.

- Igualmente, es posible favorablemente producir una mezcla de compuestos que contienen grupos hidroxilo en un tubo de reacción operado de modo continuo. Con el fin de mantener un valor pH requerido durante todo el
5. volúmen de la reacción, se añade continuamente una base inorgánica u orgánica de la cantidad requerida en diversos puntos del tubo. En este caso, igualmente, es posible, variando los tiempos de flujo, variar la distribución de producto y funcionabilidad hidroxilo de los alcoholes poli-
10. hidricos resultantes dentro de amplios límites. Naturalmente es posible también en esta modalidad del proceso, obtener mezclas, que contienen predominantemente compuestos de peso molecular relativamente alto, libres de productos secundarios coloreados.
15. En el nuevo procedimiento, se obtiene polioles, hidroxialdehidos e hidroxicetonas de peso molecular relativamente alto (en particular con 5 ó 6 átomos de carbono) en ausencia de productos secundarios coloreados, perjudicia-
20. les, continuando la reacción hasta un contenido en formaldehido residual de 0 a 1,5% en peso, y deteniendo entonces la reacción por enfriamiento y/o desactivación del catalizador. Las mezclas de producto así obtenidas están prácticamente libres de formaldehido.
25. Llevando a cabo la reacción en la forma anteriormente descrita, en combinación con los co-catalizadores

5. definidos anteriormente, es posible sorprendentemente, en este caso, controlar igualmente la reacción de tal modo que la reacción indeseable de "Cannizzaro" del formaldehído consigo mismo (desproporcionamiento en metanol y ácido formico), que reduce la formación de hidroxialdehídos y cetonas, se evita en gran medida y no se presenta reacciones pardas.

10. Como se demuestra por el análisis cromatográfico de gas de los productos de reacción hidrogenados y sililados, en el proceso preferido anteriormente mencionado, se forman aproximadamente 45% en peso de alcoholes hexahídricos, 25% en peso de alcoholes pentahídricos y aproximadamente 20% en peso de alcoholes heptahídricos y superiores, en cuyo proceso la reacción se continúa hasta un contenido residual en formaldehído de 0 a 1,5% en peso. Por el contrario, se obtiene un total de solo 10% aproximadamente de alcoholes dihídricos, trihídricos y tetrahídricos. Esto corresponde a una funcionalidad media de 5,6 aproximadamente.

15. Se obtienen también mezclas que tienen contenidos predominantes en productos de peso molecular relativamente alto mediante pos-tratamiento de mezclas de hidroxialdehídos e hidroxicetonas, que contienen predominantemente productos de bajo peso molecular, con formaldehído en exceso durante un periodo de tiempo de 10 mm a 12 horas aproximadamente a 20. una temperatura de 10 a 100°C, preferiblemente, 30 a 60°C, 25.

- en presencia de una base inorgánica u orgánica a pH 9-13, preferiblemente 10-11. De este modo, no solo se convierten los compuestos de bajo peso molecular en compuestos de peso molecular relativamente alto mediante una reacción aldólica catalizada con alcalis, sino que también se forman en un
5. grado elevado hidroxialdehidos e hidroxicetonas mediante metilolación adicional sobre el átomo de carbono adyacente al grupo carbonilo. Estas hidroxicetonas e hidroxialdehidos ramificados contienen considerablemente más grupos hidroxilo
10. primarios que las hidroxicetonas e hidroxialdehidos de cadena recta. La reactividad de estas mezclas a los reactivos que son reactivos con grupos hidroxilo se aumenta así considerablemente, lo cual es de ventaja para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, cuando los compuestos así obtenidos
15. se hacen reaccionar con isocianatos orgánicos, se forman uretanos de un modo considerablemente más rápido, en virtud de la presencia de grupos hidroxilo primarios, que en el caso de alcoholes polihidricos de cadena recta conteniendo grupos hidroxilo secundarios.
20. Los alcoholes polihidricos pueden obtenerse fácilmente a partir de los hidroxialdehidos e hidroxicetonas formados durante la auto-condensación del formaldehido por reducción utilizando métodos conocidos. Por ejemplo, la reducción se puede efectuar directamente en solución acuosa
25. obtenida empleando borohidruro sódico a temperaturas tan ba-

- jas como la temperatura ambiente, aunque puede realizarse también electrolíticamente. La hidrogenación catalítica empleando hidrógeno es también posible. En principio, se puede emplear, para esta finalidad, cualquier proceso convencional para la reducción de azúcares a alcoholes de azúcares. La hidrogenación con níquel Raney en cantidades de 5 a 20% en peso, basado en la mezcla de hidroxialdehidos e hidroxicetonas a producir, es particularmente favorable, realizándose bajo presiones de hidrógeno de 50 a 200kg/cm² y a temperaturas de 20 a 200°C. Sin embargo, se puede emplear con igual efecto los catalizadores que contiene níquel, cobalto, cobre, platino, rodio o paladio sobre soportes inertes.
- 5.
- 10.

- Llevando a cabo la reacción, bajo las condiciones anteriormente descritas, apenas se forman productos de descomposición que interfiere con el proceso de hidrogenación. En particular, no se forman compuestos conteniendo grupos carboxilo, tales como ácidos lácticos y ácidos de azúcares, para reducir la actividad de los catalizadores de hidrogenación lábiles a los ácidos. En consecuencia, es posible utilizar repetidamente los catalizadores de hidrogenación sin pérdida de actividad para la hidrogenación de las mezclas de hidroxialdehidos, hidroxicetonas y alcoholes polihídricos formados de acuerdo con la invención.
- 15.
- 20.

25. Otros procedimientos recientemente desarrollados

mediante los cuales pueden obtenerse mezclas de hidroxialdehidos e hidroxicetonas, adecuadas para la presente invención, se describen en las Offenlegungsschriften alemanas n^os. 2714084, 2714104 y 2721186.

5. Como anteriormente se ha descrito, la autocondensación del formaldehido se puede realizar mediante un control adecuado del pH de tal modo que una elevada proporción de los hidroxialdehidos e hidroxicetonas formados se reduzca in situ a alcoholes polihidricos mediante el
10. formaldehido presente en la mezcla de reacción. Igualmente, es posible reducir a continuación los hidroxialdehidos y cetonas (formados en un grado elevado en un procedimiento que se desvia algo del control de pH preferido) usando
15. formaldehido. Para este fin, a la solución de reacción se añade formaldehido en exceso y una base inorgánica, seguido por agitación durante 30 min a 12 horas a una temperatura de 10 a 100°C, con preferencia 20 a 60°C, a un pH mantenido en la gama de 9 a 13, con preferencia 10 a 11. De este modo, no solo es posible reducir la función carbonilo, sino que
20. al mismo tiempo se puede sintetizar productos de peso molecular relativamente alto y ramificados, como anteriormente se han explicado. Bases inorgánicas preferidas que aceleran la reacción cruzada de Cannizzaro son hidroxido sódico, hidroxido potásico, hidroxido de calcio y bario y también
25. los complejos "eter corona" de metales alcalinos.

La reacción de reducción se puede acelerar adicionalmente mediante co-catalizadores. Los co-catalizadores utilizados preferiblemente para esta finalidad son los oxalatos de metales de transición, especialmente níquel, cobalto, hierro, cadmio, cinc, cromo y manganeso, así como los metales de transición en forma elemental, por ejemplo níquel, cobalto, hierro, cobre, cadmio, cinc, cromo y manganeso. Son particularmente preferidos el níquel activado, empleado en forma del denominado "níquel Raney", y cinc elemental en forma pulverulenta.

Otros co-catalizadores adecuados para la reducción empleando formaldehidos, son las amidas de ácidos orgánicos, tales como formamida, dimetil formamida y acetamida, así como sales de tetralquil amonio, en especial cloruro de tetrametilamonio y cloruro de tetraetil amonio.

Los polieteres obtenidos de acuerdo con esta invención mediante alcoxilación de la mezcla de partida anteriormente descrita, con una funcionalidad hidroxilo de 5,6 aproximadamente, resultan particularmente adecuados para la producción de espumas de polibretano rígidas. Sin embargo, y como anteriormente se ha explicado, es incluso posible obtener otras distribuciones de componentes de las mezclas de partida terminando la auto-condensación de formaldehido a un contenido en formaldehido residual algo mayor.

De este modo, el término de la reacción de conden-

sación a un contenido formaldehído de 2 a 2,5%, produce una mezcla de alcoholes polihídricos, hidroxialdehídos e hidroxicetonas, a partir de la cual se forma por hidrogenación una mezcla de partida que tiene una funcionalidad hidroxilo media de 4,6 aproximadamente. La propoxilación de esta

5. mezcla de partida proporciona un poliéter que también es eminentemente adecuado para la producción de espumas rígidas de poliuretano.

- Se obtienen diferentes distribuciones de componentes, que tienen una funcionalidad hidroxilo media inferior, terminando la reacción de condensación a un contenido formaldehído residual superior a 2,5. Estas mezclas de partida de baja funcionalidad hidroxilo se pueden hacer reaccionar para formar poliéteres que resultan adecuados para la producción de espumas flexibles de poliuretano. Su viscosidad es inferior a la de los poliéteres de calidad comercial convencionales basados en trimetilol propano o glicerol que tienen la misma funcionalidad, lo cual conduce a un nivel de propiedades mejorado de las espumas de poliuretano producidas a partir de las mismas. En virtud de la menor viscosidad, la fluidez de la mezcla de reacción formadora de espumas se mejora distintivamente lo cual conduce, por ejemplo, a una carga más uniforme del molde de espumado en aquellos casos en donde se proyecta utilizar los poliéteres para la producción de artículos moldeados espumados.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Mediante el mezclado de las mezclas de alcoholes polihidricos, producidas por la auto-condensación de hidratos de formaldehido, seguido por hidrogenación, con
5. aldoholes bifuncionales o trifuncionales de bajo peso molecular, se puede variar en la forma requerida la funcionalidad de la mezcla de partida en aquellos casos en donde se desee dotar a los poliéteres resultantes con ciertas propiedades químicas, por ejemplo en relación a sus reacciones con poliisocianatos.
10. Según la presente invención, los polioles bifuncionales o trifuncionales adicionales son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butano diol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, trimetilol propano o glicerol. Como componente
15. del mezclado se puede emplear también aminas y/o etanolaminas. Ejemplos de aminas y etanolaminas adecuadas son mono-, di- y tri-etanolamina, mono-, di- y tri-isopropanolamina, N-alcanolaminas, tales como N-metil dietanolamina y N-etil dietanolamina, igualmente las monoaminas y poliaminas, alifáticas inferiores, tales como etilamina, etilendiamina,
20. dietilentriamina y triilentetramina.
- Las mezclas de alcoholes polihidricos, producidas por la auto-condensación de hidrato de formaldehido, seguido por reducción de los productos de condensación, son líquidos
25. que tienen una viscosidad desde moderada a elevada, que

pueden suministrarse y dosificarse facilmente a través de bombas y tuberías a temperatura ambiente, y, en particular, a una temperatura solo moderadamente elevada. Esto es una ventaja considerable con respecto a los procesos convencionales para la producción de poliéteres en donde, por ejemplo, ha de introducirse sorbitol o sucrosa en forma sólida, lo cual implica un retraso considerable tanto en términos de aparato como en términos de personal.

5.

10.

15.

20.

25.

La producción de poliéteres de acuerdo con la presente invención se efectúa de forma conocida añadiendo inicialmente una pequeña cantidad de hidróxido de metal alcalino u otro catalizador a la mezcla de alcoholes polihídricos, bajo una atmósfera de nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 20 y 110°C, aproximadamente, con preferencia entre 50 y 90°C. La mezcla facilmente agitable se calienta entonces a la temperatura de reacción de 85 a 130°C aproximadamente, con preferencia entre 95 y 115°C, y a continuación se hace reaccionar con óxido de alquileo bajo presiones de 0,2 a 4 atmósferas manométricas con preferencia 0,3 a 2 atmósferas manométricas. La temperatura de reacción se mantiene en 85-130°C, preferiblemente 95-115°C, mediante calentamiento o enfriamiento de la mezcla de reacción. Al terminar la adición de óxido de alquileo, el polímero alcalino se neutraliza usando ácido mineral diluido. Al producto neutralizado se añade, opcionalmente, un antioxi-

dante, tal como 2,3-di-terc-butil-p-cresol. Después de haber destilado el agua, se separan con filtración las sales precipitadas.

5. En el proceso según la invención, la adición de la mezcla de partida es particularmente fácil ya que, en cada caso, la mezcla de partida es un líquido de viscosidad moderada o baja que puede bombearse directamente a través de tuberías.

10. La poliadición del óxido de alquileno se efectúa preferiblemente en presencia de hidroxido de metal alcalino, con preferencia hidroxido sódico o potásico, como catalizador. Según una modalidad preferida, el hidroxido potásico se emplea en forma de una solución acuosa al 50% aproximadamente, ascendiendo la cantidad de hidróxido potásico a 1-50%, con preferencia 1-20% del peso de la mezcla de partida. Sin embargo, la reacción se puede efectuar también en presencia de ácido, tal como ácido fosfórico, o ácidos de Lewis, tal como trifluoruro de boro, como catalizador.

20. El óxido de alquileno usado en el proceso según la invención es óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epíclorhidrina. Otros oxiranos, tales como vinil oxirano pueden emplearse igualmente. Los óxidos de alquileno anteriormente citados, usados para la reacción de alcoxilación según la

25.

- invención, se pueden emplear individualmente o en mezcla entre sí. Igualmente, es posible en el proceso según la invención emplear diferentes óxidos de alquileno sucesivamente en una mezcla de reacción, para la producción de los denominados "copoliéteres en bloque". El óxido de etileno y/o óxido de propileno se emplean preferiblemente de acuerdo con la presente invención. Las temperaturas de reacción pueden variarse dentro de una gama relativamente amplia. En general, la reacción se efectúa a temperaturas de 85 a 130°C, con preferencia 95 a 115°C. La reacción con los óxidos de alquileno se efectúa a presión elevada, generalmente bajo presiones de 0,2 a 4 atmósferas manométricas, con preferencia 0,3 a 2 atmósferas manométricas.

- Los poliéteres producidos según la invención son líquidos claros, incoloros hasta amarillentos, cuya viscosidad varia en función del índice hidroxilo y de la funcionalidad desde 400 cP/25°C (en el caso de poliéteres que tienen una funcionalidad de 3 e índice hidroxilo de 60 a 55) hasta aproximadamente 30.000 cP/25°C (por ejemplo en el caso de poliéteres que tienen una funcionalidad de 4,6 y un índice hidroxilo de 556). Las viscosidades de los poliéteres obtenidos se reducen significativamente en comparación con los poliéteres de calidad comercial de funcionalidad e índice hidroxilo comparables, como puede verse a partir de los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Variando el

índice hidroxilo y la distribución de componente de las mezclas de partida y también los dioles y/o trioles y/o aminas opcionalmente añadidos, es posible producir productos cuya viscosidad están optimamente adaptada a la aplicación particular proyectada.

5.

Los poliéter polioles producidos de acuerdo con la invención, se pueden reaccionar con poliisocianatos, opcionalmente junto con otros compuestos conocidos de peso molecular relativamente alto, conteniendo grupos reactivos con isocianato y/o agentes prolongadores de cadena, para formar plásticos de poliuretanos homogéneos o celulares.

10.

En consecuencia, la presente invención se relaciona también con un procedimiento para preparar plásticos de poliuretanos celulares o no celulares, mediante reacción:

15.

(a) poliisocianatos; con

(b) compuestos de peso molecular relativamente alto conteniendo átomos de hidrógeno reactivos con isocianato; y opcionalmente,

(c) extendedores de cadena, opcionalmente en presencia de

20.

(d) agentes de propulsión, catalizadores y otros aditivos conocidos, que se distinguen por el hecho de que el componente (b) es un poliéter poliol producido de acuerdo con la presente invención.

25.

Como componentes de partida, adecuados para la producción de plásticos de poliuretano, entran en conside-

- ración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas, 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, patente YS 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4' - y/o -4,4-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4' y/o -4,4' -diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilendiisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671
5. m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- alemana 1.092.007, (patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS
5. 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos urea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret,
10. 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 conteniendo restos de ácido graso polímeros según
15. 20. 25.

la patente US 3.455.883.

Asímismo 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.

5.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), 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 isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

10.

15.

Componentes de partida que opcionalmente pueden usarse, además de los poliéteres producidos según la invención, incluyen los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 400 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especial-

20.

25.

mente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1000 a 6000, por ejemplo poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, y poliéster amidas, 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 para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

- 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 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 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:
- ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico,

- anhídrido hexahidróftálico, anhídrido endometilentetrahidróftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol.
5. 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-hidroximetil-
10. ciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloleano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres
15. pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapropico.
20. También se pueden emplear los poliésteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliésteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como
25. los polibutadienos que llevan grupos OH.

Entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tioglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos, o aminoalcoholes. Según los co-componentes, estos productos son politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

5.

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

10.

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.

15.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuenta, 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.

20.

25.

También se pueden emplear según la presente invención los compuestos polihidroxicos que ya contienen grupo uretano o ureas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilenicos con resinas de fenol-formaldehido o también con resinas de úrea-formaldehido.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo en High Polymers, Vol.XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo U, 1.962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Otros componentes de partida que pueden usarse opcionalmente de acuerdo con esta invención, comprenden los compuestos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y que tienen un peso molecular de 32 a 400. En este caso, igualmente, los compuestos en cuestión son compuestos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, con preferencia compuestos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos amino que se emplean como prolongadores de cadena o como reticuladores. Estos compuestos contienen en general de 2 a 8, pre-

feriblemente 2 ó 3 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato.

- Ejemplos de tales compuestos son: etilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol y 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,5-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol y sorbitol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles que tienen un peso molecular de hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles que tienen un peso molecular de hasta 400, 4,4-dihidroxidifenilpropano, dihidroximetilhidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-aminopropano, ácido 4-hidroxi- ó -amino- ftálico, ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4-diaminodifenilmetano, tolilendiamina, metilen-bis-cloranilina, éster de ácido metilen-bis-antranílico, ésteres de ácido diaminobenzoico y las clorofenilendiaminas isoméricas.

- En este caso, también, es posible usar mezclas de distintos compuestos conteniendo al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y con un peso molecular de 32 a 400.

Naturalmente, es posible también usar las mezclas de partida empleadas según la invención como prolongadores de cadena.

5. Sin embargo, según esta invención es posible también usar compuestos polihidroxílicos que contienen poliaductos o policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta; compuestos polihidroxílicos modificados tales como los obtenidos por reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones entre poliisocianatos y
10. compuestos aminofuncionales) o reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) directamente in situ en los compuestos antes mencionados conteniendo grupos hidroxilo. Procesos tales como los descritos, por ejemplo, Auslegeschrift alemana Nos. 1.168.075 y
15. 1.260.142 y en Offenlegungsschrift alemana Nos. 2.324.154 2.425.984, 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833 y 2.550.862. Sin embargo, es también posible, de acuerdo con la patente US Nº. 3.869.413 u Offenlegungsschrift alemana No. 2.550.860, mezclar una dispersión acuosa de polímero con un compuesto polihidroxílico y separar entonces
20. el agua de la mezcla.

25. En los casos en donde los compuestos polihidroxílicos modificados, del tipo antes mencionado, se emplean como componente de partida en los procesos de poliadición de poliisocianatos, se forman en muchos casos plásticos de poliure-

tano con unas propiedades mecánicas considerablemente mejoradas.

- En la producción de plásticos de poliuretano espumados como agente de propulsión se emplea agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos tales como cloruro vinilidénico, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, 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 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 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.
- Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores. 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-butan
5. diamina, 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 aldehidos, preferentemente formaldehido, o cetonas, tales como acetona,
10. 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, triisopropanolamina,
15. N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, 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
20. 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

25. Como catalizadores entran también en consideración

las bases nitrogenadas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquifenolatos tales como fenolato sódico ó los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotriazinas.

Según la presente invención también se pueden emplear como catalizadores los compuestos organometálicos, especialmente los compuestos de organoestaño.

Como compuestos de organoestaño 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 de

dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dialaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

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,

Los catalizadores se emplean, por regla general, en una cantidad entre unos 0,001 y 10% en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

5.

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

10.

Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino, o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina/ácido oleico o dietanolamina/ácido esteárico. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos, tal como ácido ricinólico, o de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

15.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos, en especial los hidrosolubles. Estos compuestos se constituyen, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.824.748, 2.917.480 y 3.629.308.

20.

25.

Según la presente invención se pueden emplear

- asímismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o
5. 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 polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos,
10. plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, Kieselguhr, hollín, o creta preparada.

- Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según
15. 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 bacterioestático, así como detalles sobre
20. el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höch-tlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

- Los componentes de reacción se hacen reaccionar
25. 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
5. sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchstlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo en las páginas 121 a 205.
10. En la fabricación de material espumado, según la presente invención, la espumación se efectúa en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para el molde entran en consideración metales, por ejemplo, aluminio, o plásticos, por ejemplo, resina epoxi,
15. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable 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
20. un núcleo celular. Según la presente invención, se 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
25. de la que es necesaria para llenar el interior del molde con

material espumado. En este último de los casos se trabaja con "sobrecarga"; este modo de trabajo se conoce, por ejemplo, por las patentes US 3.178.490 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 en mezcla 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. Para resumir, puede decirse que los poliéteres producidos según la invención tienen las siguientes ventajas principales con respecto a los poliéteres convencionales:

20. Para la misma funcionalidad y para un índice hidroxilo comparable, los poliéteres según la invención muestran una viscosidad reducida en comparación con los poliéteres convencionales, tales como poliéteres de trimetilolpropano o poliéteres basados en sucrosa o mezclas de sucrosa/poliol. Esta propiedad permite que los poliéteres reaccionen bajo
25. condiciones favorables para formar espumas de poliuretano.

La baja viscosidad proporciona un caudal mayor de cabezas de mezcla de las máquinas de espumado convencionales y también una mezcla más rápida y completa con el componente isocianato.

5. En consecuencia, la mezcla de reacción se puede aplicar de un modo relativamente rápido o se puede aplicar más mezcla de reacción y, al mismo tiempo, distribuirse de forma más uniforme.

10. La baja viscosidad de los poliéteres según la presente invención proporciona también mezclas de reacción con fluidez mejorada durante el proceso de espumado. De este modo, las espumas de poliuretano resultantes tienen una distribución más uniforme de densidad grosera que, a su vez, se refleja en una resistencia a la compresión mayor.

15. Para la misma viscosidad de la mezcla de reacción, es posible emplear un poliéter más altamente funcional que conduce a un endurecimiento más rápido de la espuma.

20. Igualmente, se simplifica la producción de los poliéteres a escala comercial. Las mezclas de partida usadas de acuerdo con la presente invención, son líquidas de viscosidad moderada a baja, incluso en ausencia de agua o polioles de baja viscosidad. Por ejemplo, una mezcla que tiene una funcionalidad media de 4,6, posee una viscosidad de 1195 cP a 80°C y una viscosidad de 324 cP a 100°C. En consecuencia, las mezclas de partida se pueden dosificar y bombear sin dificultad en cualquier caso y, bajo las condiciones del proceso
- 25.

según la invención, pueden agitarse satisfactoriamente, incluso en mezclas con hidroxidos de metales alcalinos. Se evitan las reacciones secundarias que se presentan como resultado de una pobre agitación de las mezclas de reacción, tales como caramelización, carbonización o formación de éteres cíclicos.

5.

Las mezclas de los componentes de partida según la invención con alcoholes polihidricos de bajo peso molecular, se distinguen por una viscosidad inferior a la de los componentes de partida de funcionalidad comparable, tales como glicerol o trimetilol propano. Por ejemplo, la viscosidad de una mezcla de alcoholes polihidricos de la condensación de formaldehido, ajustada a una funcionalidad media de 3 por adición de etilenglicol, es significativamente inferior, es decir 790 cP a 20°C, que la viscosidad del glicerol. El trimetilol propano, que se utiliza también frecuentemente como molecula de partida para los éteres de polialquilenglicol, es sólido bajo estas condiciones.

10.

15.

20.

El aparato usado para los siguientes ejemplos consiste en un autoclave dotado de un sistema de calentamiento y enfriamiento, un agitador, un medio para desplazar el aire presente, (por ejemplo, una conexión de vacio y un conducto de entrada de nitrógeno), medios para la separación azeotrópica de agua y medios para dosificar el óxido de alquilenos.

25.

El proceso según la presente invención se ilustra

por los siguientes ejemplos en los cuales las cifras anotadas representan partes en peso y porcentaje en peso, a menos que se diga otra cosa.

Ejemplo Comparativo 1.-

5. Se produce una formulación de polioliol a partir de 75 partes de un poliéter de calidad comercial, obtenido mediante propoxilación de una mezcla de sucrosa, propilenglicol y agua (índice hidroxilo 380; viscosidad 12.000mPas/25°C), 10 partes de aceite de ricino, 15 partes de éster dietílico de ácido dietanolaminometano fosfónico, 1,5 partes de un estabilizador de espumas de calidad comercial basado en un copolímero de siloxano/oxialquileno, 2 partes de dimetil ciclohexilamina y 0,5 partes de agua.

10. Se mezclan totalmente 112 partes de esta formulación de polioliol, (usando un agitador rápido) con 33 partes de triclorofluorometano y 120 partes de un difenilmetano diisocianato comercial que tiene un contenido isocianato del 31%. Después de un tiempo de incubación de unos 20 segundos, se forma una espuma de poliuretano rígida, amarilla, que tiene 15. células cerradas y un peso unitario de 29 kg/m³.

20. EJEMPLO 1.-

(a) Producción de un co-catalizador:

25. Se calienta a 70-90°C, 3000 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído (37 moles de formaldehído). A dicha temperatura se añaden 30 partes (0,08 moles) de

acetato de plomo (II). La mezcla se calienta adicionalmente a 100°C, y, a esta temperatura, se ajusta a un pH de 6,7 por adición gota a gota de una suspensión al 15% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- Después de 6 horas, el contenido en formaldehído ha descendido a un valor de 20% y se interrumpe la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El pH de la mezcla de reacción disminuye entonces directamente. Una vez que el pH ha alcanzado un valor de 5,7, la mezcla se mantiene en dicho valor por adición de más suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Después de otras 7,5 horas, el contenido residual en formaldehído es de 0,5% y la mezcla de reacción se enfría. Se obtiene una solución al 37% aproximadamente de una mezcla de co-catalizador de hidroxialdehídos e hidroxicetonas, en la cual la relación molar entre los compuestos C_3 y los compuestos C_4 asciende a 0,75, la relación molar entre los compuestos C_4 y los compuestos C_5 a 0,23 y la relación molar entre los compuestos C_5 y los compuestos C_6 a 0,67. La solución se puede emplear directamente como co-catalizador.

(b) Producción de la mezcla de polioles:

20. Se calientan a 70-90°C, 30.000 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído (370 moles de formaldehído). A la temperatura mencionada se añaden 150 partes (0,4 moles) de acetato de plomo (II) y 810 partes de una solución acuosa al 37% de una mezcla co-catalítica que se produjo como anteriormente y en la cual la relación molar
- 25.

- entre los compuestos C_3 y los compuestos C_4 asciende a 0,75, la relación molar entre los compuestos C_4 y los compuestos C_5 a 0,23 y la relación molar entre los compuestos C_5 y los compuestos C_6 a 0,67. La mezcla se calienta entonces adicionalmente a 90-95°C. Una vez alcanzada esta temperatura,
5. se interrumpe el calentamiento. Durante los siguientes 5 minutos, el pH de la solución se ajusta a 6,5 por adición de unas 2.000 partes de solución de hidróxido potásico al 10%. Durante la reacción exotérmica, que comienza inmediatamente,
10. la temperatura de reacción sube a 98-99°C y comienza a hervir la mezcla de reacción. Por la adición gota a gota continua de solución de hidróxido potásico, se mantiene el pH en 6,5 hasta que se alcanza una conversión del 30% (contenido en formaldehído de la mezcla de reacción: 23,6%).
15. La adición gota a gota de hidróxido potásico se detiene entonces. Como resultado, el pH de la mezcla desciende gradualmente. Una vez que se ha alcanzado el pH de 5,7, se mantiene la mezcla de reacción en suave ebullición a dicho pH mediante la adición gota a gota de otras 700 partes de solución de hidróxido potásico al 10%. Después de 20 min,
20. el contenido en formaldehído desciende a 16%, después de 25 min a 13% y después de 30 min a 8%. Después de 10 min más, la mezcla de reacción solo contiene 1,3% de formaldehído. La reacción se interrumpe entonces por enfriamiento. Una
25. vez que la temperatura de la mezcla de reacción ha descendido

- a 90°C, se añade 50 partes de carbón activo. Se añaden 100 partes de carbonato potásico a 65°C para precipitar los iones plomo. Una vez precipitado el carbonato de plomo y una vez filtrado el carbón activo, se obtiene una solución clara e incolora, a partir de la cual se obtienen, por concentración en un vacío de chorro de agua a 40°C, 11.713 partes de una mezcla viscosa incolora de alcoholes polihídricos, hidroxialdehídos e hidroxicetonas conteniendo 9,8% de agua. A partir de la misma se obtiene una mezcla de alcoholes polihídricos por reducción electroquímica o hidrogenación catalítica. El análisis de los alcoholes polihídricos sililados por cromatografía de gas revela la siguiente distribución de componentes:
5. 10.

	Alcoholes dihidricos	0,2% en peso
15.	Alcoholes trihidricos	2,6% en peso
	Alcoholes tetrahidricos	4,6% en peso
	Alcoholes pentahidricos	24,8%, en peso
	Alcoholes hexahidricos	44,5%, en peso
20.	Alcoholes heptahidricos y alcoholes hidricos superiores	23,5% en peso

Esto corresponde a una funcionalidad hidroxilo media de 5,61.

(c) Procedimiento según la presente invención.-

25. En el recipiente de reacción se introducen inicialmente, a temperatura ambiente, 1888g de la mezcla ante-

- rrior de alcoholes polihidricos y 600 g de tolueno. El aire presente en el recipiente de reacción se desplaza por evacuación del recipiente 2 veces y llenado del mismo con nitrógeno. Después de calentar a 80°C, se añaden 80g de
5. hidróxido potásico acuoso al 50%. A continuación se calienta más. Se destilan azeotrópicamente, a 100-115°C, 52,8 g de agua (agua de solución y agua de reacción del hidróxido potásico). Después de terminar la destilación, se introducen gradualmente 6112g de óxido de propileno
10. (500/hora) en la mezcla facilmente agitable a una temperatura de 100 a 105°C y bajo una presión de 0,4 a 0,6 bares. La temperatura de reacción se mantiene o bien por enfriamiento o bien por calentamiento de la mezcla de reacción según sea necesario. Después de añadir el óxido
15. de propileno, la mezcla de reacción se agita durante 3 horas más a 100-105°C. Después de la adición de 800g de agua, el polímero alcalino se neutraliza usando 284 g de ácido sulfúrico acuoso al 12,5% (pH de la emulsión 6,8). El agua se destila entonces in vacuo a 70-90°C después de
20. la adición de auxiliares de filtración (polvo de celulosa y silicato de magnesio sintético) y un anti-oxidante (2,6-di-tert--butil-p-cresol). Las sales se precipitan y los auxiliares de filtración son filtrados para un contenido en agua de 0,9%. Con el fin de separar el agua totalmente,
25. el filtrado se destila entonces in vacuo a 100-105°C. El

producto viscoso amarillo palido obtenido tiene los siguientes datos físicos:

	Indice hidroxilo (mg KOH/g)	381
	valor pH	7,9
5.	contenido en agua (%)	0,05
	viscosidad η 25°C (mPas)	4540

Observación:

Los índices hidroxilo anotados en los ejemplos fueron determinados de forma convencional afilando el poliéter mediante el empleo de anhídrido de ácido ftálico en exceso y piridina.

Para determinar el pH, como disolvente se emplea una mezcla de metanol y agua en una relación, en volumen, de 9:1, utilizandose para la medición del pH 100 ml de dicho disolvente.

Para medir el pH se utilizó un electrodo de cristal de varilla simple.

El poliéter polioliol obtenido de este modo se procesa a una espuma de poliuretano rígida del mismo modo descrito en el ejemplo comparativo 1, excepto que las 75 partes del poliéter polioliol de calidad comercial usado en dicho ejemplo (índice hidroxilo 380, viscosidad a 25°C:12.000 mPas) son reemplazadas por el poliéter producido según el ejemplo 1. Se obtiene una espuma de poliuretano amarilla, rígida y de células cerradas. Dicha espuma tiene un peso unitario de

28,8 kg/m³ y no muestra cambio dimensional alguno incluso después del almacenamiento durante 3 meses a -30°C.

5. La viscosidad relativamente baja de poliéter proporciona una fluidez mejorada de la mezcla de reacción con respecto a la formulación comercial normal del ejemplo comparativo 1.

EJEMPLO 2.-

10. Siguiendo el procedimiento general descrito en el ejemplo 1, se produce una mezcla de alcoholes polihídricos que tiene la siguiente composición, mediante la auto-condensación de hidrato de formaldehído a un contenido residual en formaldehído de 2,5%, seguido por hidrogenación de los productos de condensación:

	Alcoholes dihidricos	1,8% en peso
15.	Alcoholes trihidricos	10,3% en peso
	Alcoholes tetrahidricos	17,5% en peso
	Alcoholes pentahidricos	39,5% en peso
	Alcoholes hexahidricos	26,3% en peso
	Alcoholes hidricos superiores	4,4%, en peso

20. Esto corresponde a una funcionalidad hidroxilo media de 4,63. Se introducen inicialmente, a temperatura ambiente, 2657 g de la mezcla de polioles. El aire presente en el recipiente de reacción se separa por evacuación del mismo y relleno del recipiente dos veces con nitrógeno.
25. Después de calentar a 80°C, se añaden 80g de hidróxido po-

5. tásico acuoso al 50%. La mezcla facilmente agitable se calienta a 100°C, seguido por la adición gradual (500g/hora) de 5343 g de óxido de propileno bajo una presión de 0,4 a 0,6 bares y a una temperatura de 100 a 105°C. La ulterior reacción y elaboración de la mezcla de reacción se efectúan del mismo modo descrito en el ejemplo 1.

Se obtiene un poliéter amarillo palido que tiene las siguientes propiedades físicas:

10.	Indice hidroxilo (mg KOH/g)	556
	valor pH	7,9
	contenido en agua (%)	0,05
	viscosidad $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (mPas)	29,400

15. Se obtiene una formulación de polioliol a partir de 50 partes del poliéter polioliol obtenido de este modo, 45 partes de un un poliéter de calidad comercial normal basado en sucrosa/propilenglicol que tiene un índice hidroxilo de 540 y una funcionalidad hidroxilo media de 3 y 5 partes de un poliéter básico de etilamina que tiene un índice hidroxilo de 490, 2,1 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador de espuma de calidad comercial normal

20. basado en un copolímero de siloxano/oxialquileno y 2,1 partes de dimetil ciclohexilamina. Se mezclan totalmente 89 partes de esta formulación de polioliol, utilizando un agitador rapido, con 38 partes de triclorofluormetano y 138 partes de un

25. difenil metano diisocianato de calidad comercial que tiene

un contenido en isocianato del 31%.

5. Se obtiene una espuma de poliuretano amarilla, rígida, de células cerradas, que tiene un peso unitario de 21 kg/m^3 . Esta espuma no muestra cambio dimensional alguno, incluso después del almacenamiento durante 3 meses a -30°C .

EJEMPLO 3

10. Siguiendo los procedimientos del ejemplo 1, se obtiene una mezcla de alcoholes polihídricos mediante autocondensación de hidrato de formaldehído a un contenido residual en formaldehído de 2%, seguido por hidrogenación de los productos de condensación, y ajuste a una funcionalidad de 2,98 mezclando con etilenglicol. La mezcla resultante tiene la siguiente composición:

15.	Alcoholes dihidricos:	43,5% en peso
	Alcoholes trihidricos:	5,9% en peso
	Alcoholes tetrahidricos	10,2% en peso
	Alcoholes pentahidricos:	21,3% en peso
	Alcoholes hexahidricos:	15,0% en peso
20.	Alcoholes hidricos superiores	3,9% en peso

25. Se hacen reaccionar 2616 g de esta mezcla de polioles con 5384 g de óxido de propileno del mismo modo que en el ejemplo 2 y el producto de reacción se elabora según el ejemplo 1. Se obtiene un producto incoloro que tiene las siguientes propiedades físicas:

Indice hidroxilo (mg KOH/g)	556
valor pH	7,1
contenido en agua (%)	0,05
viscosidad $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (mPas)	840

5. El poliéter obtenido de este modo se procesa a una espuma rígida de poliuretano del mismo modo descrito en el ejemplo 2.

10. Se obtiene una espuma de poliuretano amarilla, rígida, de células cerradas, que tiene un peso unitario de 21kg/m^3 . Esta espuma no muestra cambio dimensional alguno, incluso después del almacenamiento durante 3 meses a -30°C .

EJEMPLO 4.-

Se obtiene un poliéter de acuerdo con el ejemplo 2 a partir de los siguientes constituyentes:

15. 2256 g de la mezcla de alcoholes polihídricos del ejemplo 2 (funcionalidad media 4,63),
80 g de hidroxido potásico acuoso al 50%,
5744 g de óxido de propileno.

20. El producto viscoso, de color amarillo palido, tiene las siguientes propiedades físicas:

Indice hidroxilo (mg KOH/g)	472
valor pH	8,1
contenido en agua (%)	0,06
viscosidad $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (mPas)	11,100

25.

- Se obtiene una formulación de polioles a partir de 60 partes de este poliéter, 24 partes de un poliéter de sucrosa/propilenglicol de calidad comercial que tiene un índice hidroxilo de 380 y una funcionalidad de 3, 16 partes de un poliéter de sucrosa/propilenglicol de calidad comercial que tiene un índice hidroxilo de 540 y una funcionalidad de 3, 2,1 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador de espuma de calidad comercial basado en un copolímero de siloxano/oxialquileno, 3 partes de N,N-bis-dimetilaminopropil formamida y 1,5 partes de dimetil ciclohexilamina.
- 5.
- 10.

- Como en el ejemplo 2, se hacen reaccionar 93,5 partes de esta formulación de polirol con 37 partes de trichlorofluormetano y 134,5 partes de un difenil metano diisocianato de calidad comercial que tiene un contenido en isocianato del 31%.
- 15.

- Se obtiene una espuma de poliuretano amarilla, rígida, de células cerradas, que tiene un peso unitario de 21 kg/m^3 . Esta espuma no muestra cambio dimensional alguno, incluso después del almacenamiento durante 3 meses a -30°C , y tiene una resistencia a la compresión de 0,17 MPa.
- 20.

- En virtud de la viscosidad relativamente baja, la mezcla de reacción es más fluida que en el caso de las formulaciones convencionales que lo cual promueve una mayor resistencia a la compresión en virtud de una distribución
- 25.

más uniforme de la densidad grosera (menos células orientadas en la dirección de espumado).

EJEMPLO 5.-

5. Se obtiene un poliéter de acuerdo con el ejemplo 2 a partir de los siguientes componentes (en el orden indicado):

264 g de una mezcla de alcoholes polihidricos, cuya composición corresponde a la dada en el ejemplo 3,

400 g de tolueno,

10. 80 g de hidroxido potásico acuoso al 50%,

52,8 g de agua destilada azeotropicamente,

7736 g de óxido de propileno.

El producto incoloro obtenido tiene las siguientes propiedades físicas:

15.	Indice hidroxilo (mg KOH/g)	57,0
	valor pH	7,1
	contenido en agua (%)	0,02
	viscosidad $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (mPas)	450

20. Se mezclan totalmente 100 partes del poliéter polioli con 4 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador de espuma de calidad comercial basado en un copolímero de siloxano/oxialquileno, 0,25 partes de trietilen diamina y 0,4 partes de la sal de estaño (II) del ácido 2-etil capropico
En esta mezcla se agitan 51,5 partes de tolileno diisocianato
25. (80% de isomero 2,4 y 20% del isomero 2,6) por medio de un

agitador rapido. Después de un tiempo de encremado de unos 10 segundos, comienza la reacción de espumado, resultando en la formación de una espuma de poliuretano elástica, blanca, flexible y de poros cerrados, que tiene las siguientes propiedades físicas:

5.

Peso unitario de acuerdo con DIN 53420:	24 kg/m ³
Resistencia a la tracción según DIN 53571:	1,1 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura según DIN 53571:	185%
Dureza por compresión (40%) según DIN 53571:	44 p/cm ²
10. Deformación por compresión según DIN 53572: 4,1%

EJEMPLO 6.-

Este ejemplo se relaciona con un poliéter producido en primer lugar a partir de óxido de propileno y, después de un tiempo de pos-reacción de dos horas después de haberse añadido el óxido de propileno, a partir de óxido

15. de etileno. El procedimiento general corresponde al ejemplo 2. Se emplean los siguientes constituyentes en el orden indicado:

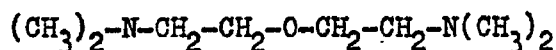
20. 264 g de una mezcla de alcoholes polihidrios que tiene una funcionalidad media de 3, cuya composición corresponde a la ofrecida en el ejemplo 3,
- 400 g de tolueno,
- 80 g de hidroxido potásico acuoso al 50%,
- 52,6 g de agua destilada azeotrópicamente,
25. 7350 g de óxido de propileno,
- 386 g de óxido de etileno.

El producto obtenido tiene las siguientes propiedades físicas:

	Indice hidroxilo (mg KOH/g)	56,6
	valor pH	7,3
5.	contenido en agua (%)	0,02
	viscosidad $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (mPas)	520

Se mezclan totalmente 100 partes de este poliéter polirol con 4,5 partes de agua con 0,15 partes de un catalizador de amina de calidad comercial que corresponde a la siguiente fórmula:

10.



0,8 partes de un estabilizador de espuma de calidad comercial (estabilizador de espuma "BF 2173", un producto de la Goldschmidt company) y 0,1 partes de la sal de estaño (II) de ácido 2-etil capropico.

15.

Utilizando un agitador rapido se agitan en esta mezcla 51,5 partes de toliilen diisocianato (80% de isomero 2,4 y 20% del isomero 2,6). La espuma que comienza a formarse después de un tiempo de encremado de unos 10 segundos se deja

20.

espumar en un model, proporcionando una espuma de poliuretano elástica, blanca, flexible, de células abiertas, que tiene un peso unitario de 31 kg/m³. La espuma tiene una resistencia a la tracción, según DIN 53571, de 110 kPa, un alargamiento a la rotura, según DIN 53571, de 130%, una dureza a la com-

25.

presión, según DIN 53577 (40%), de 5,2 p/cm² y una deformación

por compresión, según DIN 53572 (ξ 90%) de 7,8%.

Un ensayo de compresión en donde se produce una espuma de poliuretano del mismo modo, excepto que el poliéter según la presente invención de este ejemplo se reemplaza por la misma cantidad de unpoliéter de polietilenglicol/ polipropilenglicol iniciado con glicerol, de calidad comercial, produce las siguientes propiedades físicas:

5.	Peso unitario (DIN 53 420)	29 kg/m ³
	Resistencia a la tracción (DIN 53571)	70 KPa
10.	Alargamiento a la rotura (DIN 53 571)	115%
	Dureza por compresión (DIN 53577): (40%)	4 KPa
	Deformación por compresión (DIN 53572) (ξ 90%)	7,7%

La espuma producida utilizando el poliéter polioliol según la presente invención muestra mayores valores de resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y dureza por compresión, en comparación con un poliéter polioliol de calidad comercial, y prácticamente la misma deformación por compresión.

EJEMPLO 7.-

20. Este ejemplo describe la producción de un poliéter de cadena larga, de alta funcionalidad, que es eminentemente adecuado para la producción de espumas de poliuretano elásticas y flexibles. La producción se realiza del mismo modo que en el ejemplo 6 utilizando los siguientes ingredientes (en el orden indicado):

25. 126 g de una mezcla de alcoholes polihidricos que se producen

de acuerdo con el ejemplo 1 mediante auto-condensación de - hidrato de formaldehído hasta un contenido en formaldehído residual de 1,5%, y que tiene una funcionalidad hidroxilo media de 5,43 y muestra la siguiente composición:

5.	Alcoholes dihidricos:	0,3
	Alcoholes trihidricos:	3,5
	Alcoholes tetrahidricos:	6,2
	Alcoholes pentahidricos:	32
	Alcoholes hexahidricos:	37,9
10.	Alcoholes heptahidricos:	20

400 g de tolueno,

80 g de hidroxido potásico acuoso al 50%,

52,7 g de agua destilada azeotrópicamente,

8590 g de óxido de propileno

15. 1284 g de óxido de etileno.

El producto incoloro obtenido tiene los siguientes datos físicos:

	Indice hidroxilo (mg KOH/g)	29,2
	valor pH	7,1
20.	contenido en agua (%)	0,02
	viscosidad $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (mPas)	1240

y es eminentemente adecuado para la producción de espumas de poliuretano elásticas, flexibles, blancas, que tienen una dureza de compresión considerablemente mayor en comparación

25. con las espumas de poliuretano producidas a partir de poliéter polioles basados en glicerol o trimetilol propano.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de plásticos de poliuretano, opcionalmente celulares, caracterizado por-
que comprende hacer reaccionar, (a) poliisocianatos con (b)
5 compuestos de peso molecular relativamente alto que contiene
átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, empleándose,
opcionalmente en parte, como componente (b), poliéter polio-
les que tienen un peso molecular promedio de 200 a 10.000
y una funcionalidad hidroxilo media de 2 a 7, obtenidos por
10 reacción de uno o más óxidos de alquileo, opcionalmente
de forma sucesiva, con una mezcla de alcoholes polihídricos
producida por autocondensación de hidrato de formaldehído,
seguido por reducción de los productos de condensación, y
que opcionalmente han sido mezclados con alcoholes dihidricos
15 y/o trihidricos y/o monoaminas o poliaminas; efectuándose
la reacción de (a) con (b) en presencia de (c) prolongadores
de cadena; y opcionalmente en presencia de (d) agentes de
propulsión, catalizadores y otros aditivos conocidos.

2.- Procedimiento para la producción de plásticos
20 de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 69 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 6 JUL. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZÁLEZ GARCÍA

