



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: C 07 C 31/18
C 08 G 18/32
C 08 G 63/12



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENT**SCHRIFT A5

11

634 029

<p>21 Gesuchsnummer: 10582/77</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 30.08.1977</p> <p>30 Priorität(en): 31.08.1976 DE 2639084 25.06.1977 DE 2639084</p> <p>24 Patent erteilt: 14.01.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 14.01.1983</p>	<p>73 Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>72 Erfinder: Gottfried Schneider, Leverkusen 1 (DE) Kuno Wagner, Leverkusen (DE) Hanns Peter Müller, Leverkusen (DE)</p> <p>74 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	---

54 **Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus niedermolekularen Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen.**

57 Gemische aus niedermolekularen Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen durch Kondensation von Formaldehyd in Gegenwart von Verbindungen des zweiwertigen Bleis als Katalysatoren sowie von Co-Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 70 - 110°C werden erhalten, indem man 20 - 65 Gew.-% Formaldehyd enthaltende wässrige Formalinlösungen und/oder Paraformaldehyd-Dispersionen in Gegenwart

- A) von löslichen oder unlöslichen Blei-(II)-Salzen oder an einen hochmolekularen Träger gebundenem zweiwertigem Blei und
- B) eines Co-Katalysators aus einem Gemisch von Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen, wie es bei der Kondensation von Formaldehyd entsteht, welches mindestens 75 Gew.-% an C₃-C₆-Verbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Co-Katalysators, enthält und welches durch folgende Molverhältnisse charakterisiert ist:

Verbindungen mit 3 C-Atomen / Verbindungen mit 4 C-Atomen:

0,5 - 2,0

Verbindungen mit 4 C-Atomen / Verbindungen mit 5 C-Atomen:

0,2 - 2,0

Verbindungen mit 5 C-Atomen / Verbindungen mit 6 C-Atomen:

0,5 - 5,0

kondensiert, wobei man den pH-Wert der Reaktionslösung durch kontrollierte Zugabe einer anorganischen oder organischen Base bis zu einem Umsatz von 10 - 60 % auf einen Wert von 6,0 - 7,0 und anschliessend auf einen Wert von 4,0 - 6,0 einstellt, so dass er nun bis zu 3 Einheiten tiefer liegt als in der ersten Phase der Kondensation, die Selbstkondensation des Formaldehyd-Hydrats bei einem Restformaldehydgehalt im Reaktionsgemisch von 0 - 10 Gew.-% Formaldehyd durch Kühlen und/oder durch Desaktivierung des bleihaltigen Katalysators mittels Säuren unterbricht und anschliessend den Katalysator entfernt.

Die erfindungsgemäss zugänglichen Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen bzw. daraus durch gekreuzte Cannizzaro-Reaktion oder Hydrierung entstandenen mehrwertigen Alkohole sind beispielsweise wertvolle Ausgangsmaterialien für eine Vielzahl anwendungstechnisch interessanter Produkte.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus niedermolekularen Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen durch Kondensation von Formaldehyd in Gegenwart von Verbindungen des zweiwertigen Bleis als Katalysatoren sowie von Co-Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 70–110°C, dadurch gekennzeichnet, dass man 20–65 Gew.-% Formaldehyd enthaltende wässrige Formalinlösungen und/oder Paraformaldehyd-Dispersionen in Gegenwart

A) von löslichen oder unlöslichen Blei-(II)-Salzen oder an einem hochmolekularen Träger gebundenem zweiwertigen Blei und

B) eines Co-Katalysators aus einem Gemisch von Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen, wie es bei der Kondensation von Formaldehyd entsteht, welches mindestens 75 Gew.-% an C₃-C₆-Verbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Co-Katalysators, enthält und welches durch folgende Molverhältnisse charakterisiert ist:

Verbindungen mit 3 C-Atomen/Verbindungen mit 4 C-Atomen:
0,5–2,0

Verbindungen mit 4 C-Atomen/Verbindungen mit 5 C-Atomen:
0,2–2,0

Verbindungen mit 5 C-Atomen/Verbindungen mit 6 C-Atomen:
0,5–5,0

kondensiert, wobei man den pH-Wert der Reaktionslösung durch kontrollierte Zugabe einer anorganischen oder organischen Base bis zu einem Umsatz von 10–60% auf einen Wert von 6,0–7,0 und anschliessend auf einen Wert von 4,0–6,0 einstellt, so dass er nun bis zu 3 Einheiten tiefer liegt als in der ersten Phase der Kondensation, die Selbstkondensation des Formaldehyd-Hydrats bei einem Restformaldehydgehalt im Reaktionsgemisch von 0–10 Gew.-% Formaldehyd durch Kühlen und/oder durch Desaktivierung des bleihaltigen Katalysators mittels Säuren unterbricht und anschliessend den Katalysator entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Blei-(II)-haltige Katalysatoren mit Blei-(II)-ionen beladene Ionenaustauscher verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formaldehydkondensation kontinuierlich in einer Rührkesselkaskade ausgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation des Formaldehyds kontinuierlich in einem Reaktionsrohr ausgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus niedermolekularen Polyolen aus nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Reaktionsgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass die in diesen Reaktionsgemischen vorhandenen Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone in Gegenwart der Polyole durch überschüssigen Formaldehyd und/oder durch katalytisch angeregten Wasserstoff zu den zugehörigen Polyolen reduziert werden.

6. Verwendung von nach dem Verfahren gemäss Anspruch 5 hergestellten Gemischen von Hydroxylverbindungen zur Herstellung von Polyestern mit hoher OH-Funktionalität durch Umsetzung dieser Gemische mit mehrwertigen Säuren nach den Verfahren der Polyesterkondensation.

7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethankunststoffen durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
5 b) niedermolekularen Polyolen in Gegenwart von
c) Katalysatoren und weiteren Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente b) gemäss dem Verfahren nach Anspruch 5 hergestellte Gemische von 10 Polyolen eingesetzt werden.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus niedermolekularen Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen. Polyhydroxylverbindungen haben auf den verschiedensten Gebieten grosse technische Bedeutung erlangt. Sie werden beispielsweise für die Herstellung von nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen, als Gefrierschutzmittel, Feucht- und Weichhaltemittel sowie als Ausgangskomponenten für Kunststoffe, wie z.B. Polyester- und Polyätherharze grosstechnisch eingesetzt. Mehrwertige Alkohole werden derzeit aus Naturstoffen, wie 25 Zucker oder Cellulosematerialien, gewonnen oder durch Oxydation von Erdölderivaten synthetisiert. Im Hinblick auf die Welternährungssituation erscheint es aber wenig sinnvoll, Naturstoffe, die als Kohlenhydratspender für Nahrungsmittel verwendet werden können, als Rohmaterialien für 30 technische Produkte einzusetzen. Bedingt durch die Knappheit der Erdölressourcen, haben sich auf der andern Seite die Preise der vom Erdöl abhängigen Produkte ständig erhöht. Ausserdem ist die Versorgung mit Erdölprodukten auf lange Sicht nicht sichergestellt. Es ist daher wünschenswert, Herstellungsverfahren für Polyhydroxylverbindungen zu finden, deren Rohstoffbasis von den Naturstoffvorkommen und von Erdöl unabhängig ist.

Seit den Arbeiten von Butlerow und Loew (Ann. 120, 295 (1861) und J. pr. Chem. 33, 321 (1886) im vorigen Jahrhundert ist es bekannt, dass sich bei der Selbstkondensation des Formaldehydhydrates (im folgenden soll unter «Selbstkondensation des Formaldehyds» immer «Selbstkondensation des Formaldehydrats» verstanden werden.) unter dem Einfluss von basischen Verbindungen, wie z.B. Calcium- oder 45 Bleihydroxid, Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone bilden. Da Formaldehyd über Methanol aus Steinkohle oder Erdgas gewonnen werden kann, wäre dies im Prinzip ein vom Erdöl unabhängiger Weg zu hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, aus denen durch elektrolytische Reduktion oder 50 katalytische sowie chemische Hydrierung mehrwertige Alkohole synthetisiert werden können.

Trotz vieler Vorschläge zur Synthese von Polyhydroxylverbindungen durch Selbstkondensation von Formaldehyd ist aber bis zur Gegenwart kein technisch brauchbares Verfahren hierfür entwickelt worden, weil es bisher nicht gelungen war, Gemische von Polyhydroxylverbindungen mit definierter Reproduzierbarkeit der Hydroxylfunktionalität zu synthetisieren. Bei den bekannten Verfahren werden ausserdem Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemische 60 erhalten, die sich nur schwer und mit sehr grossen Katalysatormengen hydrieren lassen. Dieser hohe Katalysatorverbrauch hat die Synthese von Polyhydroxylverbindungen durch Selbstkondensation des Formaldehydrats bisher unwirtschaftlich erscheinen lassen und verhindert, dass die 65 Selbstkondensation des Formaldehydrats als Grundlage eines technischen Verfahrens zur Synthese von mehrwertigen Alkoholen herangezogen wurde.

Infolge der gleichzeitig ablaufenden Disproportionierung

des Formaldehyds zu Methanol und Ameisensäure konnten mit den bisher bekannten Verfahren meist nur mässige Ausbeuten erzielt werden, so dass die Aufarbeitung der entstehenden wässrigen bzw. wässrig/alkoholischen Lösungen erhebliche wirtschaftliche Kosten verursacht.

Bekanntlich wird die Disproportionierung von Formaldehyd in Methanol und Ameisensäure durch basische Verbindungen sehr stark katalysiert. Wie Pfeil, Chemische Berichte 84. 229 (1951), feststellte, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit dieser sogenannten «Cannizzaro-Reaktion» vom Quadrat der Formaldehydkonzentration ab, während die Reaktionsgeschwindigkeit der Formaldehydpolyaddition (C-C-Verknüpfung) linear von der Formaldehydkonzentration abhängt (Pfeil und Schroth, Chemische Berichte 85, 303 [1952]). Mit steigender Aldehydkonzentration wird daher das Mengenverhältnis von gewünschten Polyhydroxyverbindungen zu Methanol und Ameisensäure zu Ungunsten der gesuchten Verbindungen verschoben. Daher wird in den meisten zum Stand der Technik gehörenden Verfahren vorgeschlagen, die Kondensation des Formaldehyds zu Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen in Lösungen mit niedrigen Formaldehydkonzentrationen durchzuführen, um die Menge an Nebenprodukten so niedrig wie möglich zu halten. Zur Gewinnung der gebildeten Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone ist es jedoch notwendig, das als Lösungsmittel verwendete Wasser wieder destillativ zu entfernen. Bedingt durch die hohe Verdampfungswärme des Wassers entstehen dadurch erhebliche Energiekosten. Verfahren zur Kondensation des Formaldehyds aus verdünnten wässrigen Lösungen sind aus diesem Grunde unwirtschaftlich. Ausserdem treten bei längeren Destillationszeiten in erheblichem Mass Zersetzungs- und Verfärbungsreaktionen der gebildeten Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone auf.

Es ist daher wünschenswert, die Kondensation des Formaldehyds aus handelsüblichen konzentrierten Formalinlösungen durchzuführen, ohne dass dabei störende Nebenreaktionen auftreten. In der deutschen Patentschrift 822 385 wird ein Verfahren zur Herstellung aliphatischer Oxaldehyde beschrieben, bei dem eine 40%ige Formalinlösung mit Thallium oder Thalliumhydroxyd umgesetzt wird. Das Verfahren ist jedoch auf Grund der Toxizität des Thalliums bedenklich, ausserdem ist Thalliumhydroxid nur schwer zugänglich. Zudem sind die Ausbeuten dieses Verfahrens mit 70–80 % relativ gering.

Zur Vermeidung der Cannizzaro-Reaktion wurde weiter vorgeschlagen, Formaldehydlösungen in Gegenwart von Methanol, Äthanol oder anderen polaren organischen Lösungsmitteln mit Calcium- oder Bleihydroxid umzusetzen (Deutsche Patentschrift 830 951 sowie Gorr und Wagner, Biochemische Zeitschrift, 262, 361 (1933)).

Durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln wird jedoch der Formaldehydgehalt der Lösung wiederum verringert. Die zusätzlich erforderlichen Energiekosten zur Verdampfung des zugesetzten Lösungsmittels bei der Aufarbeitung der gebildeten Hydroxyaldehyde und -ketone lassen daher auch diese Verfahren unwirtschaftlich erscheinen. Zudem bilden sich aus Formaldehyd und niedrigen Alkoholen wenig stabile Halbacetale, die sich während der Kondensation unter spontaner Freisetzung der Alkohole zersetzen. Im Verlaufe von Kondensationsreaktionen, die bei Reaktionstemperaturen über dem Siedepunkt des betreffenden Alkohols durchgeführt werden, kommt es aus diesem Grund zu heftigen Siedeverzügen, insbesondere bei grösseren Ansätzen, so dass die Kondensationsverfahren unter diesen Bedingungen technisch nicht gefahrlos durchgeführt werden können.

In der deutschen Patentschrift 884 794 wird ein Verfahren zur Herstellung von Oxy-Oxoverbindungen beschrieben, bei

dem bis zu 30%ige wässrige Formaldehydlösungen mit Bleioxid oder Bleizucker und anorganischen Basen zu zuckerartigen, Fehling'sche Lösung in der Kälte reduzierenden Verbindungen umgesetzt werden. Bei diesem Verfahren ist es jedoch notwendig, die Formaldehydlösung sieben bis acht Stunden lang zu erhitzen. Die so erreichte Raum-Zeit-Ausbeute ist aus diesem Grund nicht befriedigend. Auch befriedigen die relativ schlechten Ausbeuten (ca. 80%, bezogen auf eingesetzten Formaldehyd) keineswegs.

Aus der US-Patentschrift 2 224 910 ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen bekannt geworden, bei dem die exotherme Selbstkondensation des Formaldehyds durch kontrollierte Zugabe von anorganischen oder organischen Basen zu einer Formaldehydlösung, die Blei-, Zinn-, Calcium-, Barium-, Magnesium-, Cer- oder Thoriumverbindungen sowie eine zur Endiolbildung befähigte Verbindung, wie Glucose, Ascorbinsäure, Fruktose, Benzoin, Glykolaldehyd, Erythrose, Reduktose, Invertzucker oder Kondensationsprodukte des Formaldehyds, enthält, geregelt wird. Man erhält bei diesem Verfahren zwar ein Gemisch von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen aus Formaldehydlösungen höherer Konzentration ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln, muss jedoch verschiedene Nachteile in Kauf nehmen. So werden, wenn man die Umsetzung bei niedrigen pH-Werten ablaufen lässt, vor allem Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemische mit niedriger Hydroxyfunktionalität erhalten. Ausserdem werden bei niedrigen pH-Werten nur mässige Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt, so dass die Raum-Zeit-Ausbeuten dieser Verfahrensvarianten nicht befriedigen. Um diese Nachteile zu umgehen, wird in der zitierten Patentschrift empfohlen, die Formaldehydkondensation bei niedrigen pH-Werten zu starten und dann bei höheren pH-Werten zu Ende zu führen. Bei pH-Werten ≥ 7 läuft die Blei-katalysierte Formaldehyd-selbstkondensation aber dann so rasch, spontan und unkontrolliert ab, dass es nach dieser Verfahrensvariante nicht möglich ist, Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen mit reproduzierbarer Komponentenverteilung zu erhalten, weil die Reaktionszeiten und -bedingungen nicht mehr exakt kontrollierbar sind. Es ist darüber hinaus bekannt, dass Hydroxyaldehyde, Hydroxyketone und Monosaccharide im alkalischen Milieu und bei erhöhter Temperatur zu dunkel gefärbten, teilweise carboxylgruppenhaltigen Verbindungen zersetzen.

Diese Zersetzungsreaktionen treten insbesondere bei den als bevorzugt vorgeschlagenen Verfahrensweisen von US 2 224 910 auf, vor allem, nachdem die Hauptmenge des Formaldehyds umgesetzt ist. Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemische, wie sie nach dem Verfahren der US-Patentschrift 2 224 910 hergestellt worden sind, enthalten somit Zersetzungsprodukte mit sauren Gruppen, sind braun gefärbt und können nicht reproduzierbar hergestellt werden. Die Hydrierung dieser Gemische gelingt darüber hinaus nur mit unwirtschaftlich hohen Mengen an Raney-Nickel-Katalysator. So werden zur Hydrierung einer zu 100 g Formaldehyd äquivalenten Menge an Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemisch 30 g Raney-Nickel benötigt.

Die Produktgemische, die nach der eben beschriebenen Verfahrensweise erhalten worden sind, müssen zur Reinigung und zur Gewinnung von Hydroxyverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht in jedem Fall destillativ aufgearbeitet werden. Es wäre jedoch wünschenswert, die destillative Aufarbeitung des Gemisches, die zusätzliche Energie- und Apparatkosten verursacht, einzusparen und die Produktgemische so herzustellen, dass sie direkt nach Entfernung des Lösungswassers ohne zusätzliche Destillation weiterverwendet werden können. Solche farblosen, von Nebenprodukten weitgehend freien Reaktionsgemische sind

nach den Verfahren des Standes der Technik aber nicht zu erhalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, nach welchem Gemische von Polyhydroxylverbindungen synthetisiert werden können, die möglichst frei von Zersetzungsprodukten sind und die auf einfache Weise mit geringen Mengen an Hydrierkatalysatoren zu mehrwertigen Alkoholen hydriert werden können. Die erhaltenen Gemische von Polyhydroxylverbindungen sollen farblos sein und keiner weiteren Reinigung bedürfen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ferner, die Formaldehydselbstkondensation so zu steuern, dass sich die Produktverteilung der entstehenden Gemische von niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen je nach Anwendungswunsch variieren und reproduzierbar einstellen lässt.

Überraschend und völlig unerwartet wurde nun gefunden, dass sich Gemische von Hydroxyaldehyden, Hydroxyketonen und von reduzierenden Gruppen freien mehrwertigen Alkoholen, wobei der Anteil an (durch gekreuzte Cannizzaro-Reaktion entstandenen) mehrwertigen Alkoholen vorteilhafterweise 30–75 Gew.-% beträgt, mit vorzüglichem Raum-Zeit-Ausbeuten herstellen lassen, wenn man die Kondensation des Formaldehydhydrats in Gegenwart von löslichen oder unlöslichen Blei-(II)-salzen oder an einen hochmolekularen Träger gebundenem zweiwertigen Blei, als Katalysator und eines Gemisches aus Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen als Co-Katalysator ablaufen lässt, wie es bei der Kondensation von Formaldehydhydrat entsteht und welches durch folgende Molverhältnisse charakterisiert ist:

Verbindungen mit 3 C-Atomen/Verbindungen mit 4 C-Atomen:
0,5 – 2,0

Verbindungen mit 4 C-Atomen/Verbindungen mit 5 C-Atomen:
0,2 – 2,0

Verbindungen mit 5 C-Atomen/Verbindungen mit 6 C-Atomen:
0,5 – 5,0

wobei der Anteil der Komponenten mit 3 bis 6 C-Atomen mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 85 Gew.-%, bezogen auf gesamten Co-Katalysator, beträgt. Die Reaktionstemperatur liegt dabei zwischen 70 und 100°C, bevorzugt zwischen 80 und 100°C, und der pH-Wert der Reaktionslösung wird durch kontrollierte Zugabe einer anorganischen oder organischen Base bis zu einem Umsatz von 10–60 %, vorzugsweise 30–50 %, auf einen Wert von 6,0–7,0, bevorzugt 6,5–7,0, und anschliessend auf einen Wert von 4,0–6,0, bevorzugt 5,0–6,0, eingestellt, so dass er nun um 0,5 bis 3 Einheiten, vorzugsweise 0,8–1,7 Einheiten, tiefer liegt als in der ersten Phase der Kondensation. Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die Produktverteilung der entsprechenden Polyol-, Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemische durch diese spezielle pH-Führung und durch anschliessende Kühlung bei verschiedenen hohen Restformaldehydgehalten (0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%) in reproduzierbarer Weise variieren lässt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus niedermolekularen Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen durch Kondensation von Formaldehyd in Gegenwart von Verbindungen des zweiwertigen Bleis als Katalysatoren sowie von Co-Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur

4

von 70–110°C, vorzugsweise 80–100°C, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man 20–65 Gew.-% Formaldehyd enthaltene wässrige Formalinlösungen und/oder Paraformaldehyd-Dispersionen in Gegenwart

5

A) von löslichen oder unlöslichen Blei-(II)-salzen oder an einen hochmolekularen Träger gebundenem zweiwertigen Blei und

10

B) eines Co-Katalysators aus einem Gemisch von Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen, wie es bei der Kondensation von Formaldehyd entsteht, welches mindestens 75 Gew.-% an C₃-C₆-Verbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Co-Katalysators, enthält und welches

15

durch folgende Molverhältnisse charakterisiert ist:

Verbindungen mit 3 C-Atomen/Verbindungen mit 4 C-Atomen:
0,5 – 2,0

20

Verbindungen mit 4 C-Atomen/Verbindungen mit 5 C-Atomen:
0,2 – 2,0

25

Verbindungen mit 5 C-Atomen/Verbindungen mit 6 C-Atomen:
0,5 – 5,0

30

kondensiert, wobei man den pH-Wert der Reaktionslösung durch kontrollierte Zugabe einer anorganischen oder organischen Base bis zu einem Umsatz von 10–60%, vorzugsweise 30–50%, auf einen Wert von 6,0–7,0 und anschliessend auf einen Wert von 4,0–6,0 einstellt, so dass er nun bis zu 3 Einheiten tiefer liegt als in der ersten Phase der Kondensation, die Selbstkondensation des Formaldehydhydrats bei einem Restformaldehydgehalt im Reaktionsgemisch von 0–10 Gew.-% Formaldehyd, bevorzugt 0,5–6,0 Gew.-% Formaldehyd, durch Kühlen und/oder durch Desaktivierung des bleihaltigen Katalysators mittels Säuren unterbricht und anschliessend den Katalysator entfernt.

40

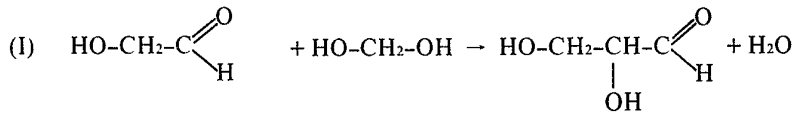
Es ist zwar bekannt, Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone mit Formaldehyd zu reduzieren (so gelingt beispielsweise die Synthese des Pentaerythrits aus Acetaldehyd und Formaldehyd, wobei zunächst Acetaldehyd zur Pentaerythrose methyliert und dann durch überschüssigen Formaldehyd reduziert wird), solche gekreuzten Cannizzaro-Reaktionen können jedoch nur in stark alkalischem Milieu durchgeführt werden. Es war daher äusserst überraschend, dass bei der erfindungsgemässen Verfahrensweise diese Reduktionen in Ausbeuten von 30–75% auch im sauren pH-Bereich ablaufen. Vorteilhafterweise wird auf diese Weise bereits ein grosser Teil der Carbonylgruppen reduziert, wodurch die spätere Entfernung der restlichen Carbonylgruppen durch Hydrierung oder Reduktion beträchtlich vereinfacht wird.

55

Es ist weiter überraschend, dass erfindungsgemäss in bis zu 95–98%iger Ausbeute und mit hoher Reproduzierbarkeit der durchschnittlichen OH-Funktionalität hochkonzentrierte wässrige Lösungen von Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen erhalten werden, die beispielsweise völlig farblos sind und daher keiner weiteren Reinigung und Entfärbung bedürfen, während, wie schon erwähnt, bei den Verfahren des Standes der Technik aufgrund von Zersetzungsreaktionen stark gefärbte, störende Nebenprodukte gebildet werden, deren Entfernung nicht oder nur mühsam mit grossem zusätzlichem Aufwand gelingt. Abgesehen davon lassen sich diese stark gefärbten Lösungen gemäss Stand der Technik nicht oder nur mühsam und mit geringen Ausbeuten zu mehrwertigen Alkoholen hydrieren, während die kataly-

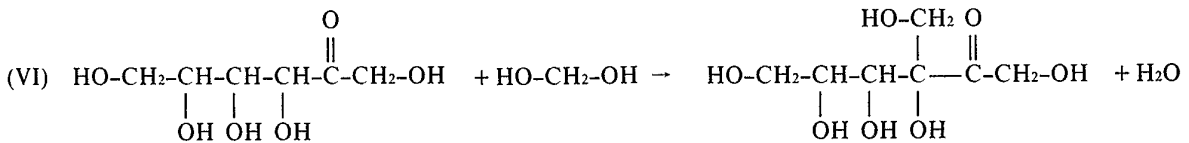
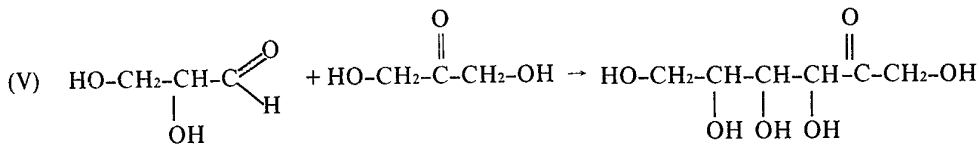
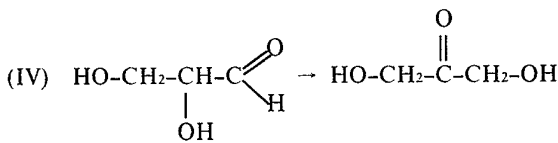
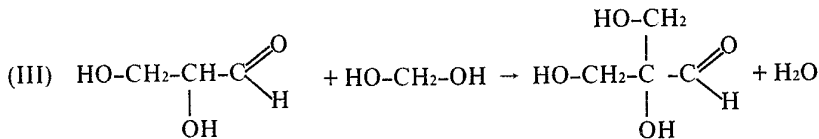
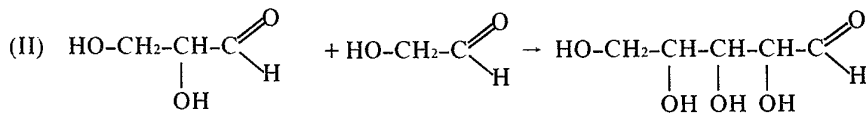
tische Hydrierung der erfindungsgemässen farblosen Reaktionsmischungen, nach Entfernung des bleihaltigen Katalysators durch einfache Fällungsreaktionen, unter milden Bedingungen gelingt, wie sie allgemein für die katalytische Hydrierung von Zuckern angewandt werden.

Beim erfindungsgemässen Verfahren wird zunächst in einem Primärschritt aus zwei Molekülen Formaldehyd Glykolaldehyd gebildet. Durch weitere Anlagerung von Formaldehyd entsteht daraus nach folgendem Schema Glyceraldehyd:



In einer Vielzahl von Folgereaktionen, von denen nur einige wenige beispielhaft genannt sind, entstehen daraus die erfindungsgemäss zugänglichen Gemische von Hydroxyaldehyden und -ketonen:

15



Wie die gaschromatographische Analyse verschiedener erfindungsgemäss hergestellter Produktgemische zeigt, kann mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens einerseits die Produktverteilung variiert werden, wenn man die Reaktion bei verschiedenen hohen Restformaldehydgehalten abbricht, andererseits ist die Produktverteilung sowohl im Bereich der Verbindungen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen als auch im Bereich mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen vollkommen reproduzierbar einzustellen. Dies war aufgrund der Vielzahl der oben nur teilweise genannten Reaktionen, die gleichzeitig und nebeneinander beim erfindungsgemässen Verfahren ablaufen können, nicht zu erwarten.

Die Kondensation des Formaldehyds erfolgt beim erfindungsgemässen Verfahren vorzugsweise aus wässrigen Formaldehydlösungen handelsüblicher Konzentration (30-50 Gew.-% Formaldehyd), die durch Methanol oder andere

bekannte Stabilisierungsmittel stabilisiert sind. Es werden jedoch generell nicht stabilisierte Formaldehydlösungen, die Anteile von festem, polymerisiertem Formaldehyd enthalten können, und/oder Paraformaldehyddispersionen verwendet, da im Laufe des erfindungsgemässen Verfahrens diese Feststoffe durch Depolymerisation aufgelöst und ebenfalls zu Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen kondensiert werden. Die Kondensation aus noch höher konzentrierten Formaldehydlösungen, die beispielsweise durch Depolymerisation von Paraformaldehyd oder durch Einengen von Formaldehydlösungen niedriger Konzentration im Vakuum hergestellt werden können, ist ebenfalls möglich. So können beispielsweise Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone in sehr guten Ausbeuten durch Kondensation einer 65%igen Formaldehydlösung, die durch Einengen einer 37%igen Formaldehydlösung im Vakuum erhalten wurde, gewonnen werden.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemässe Verfahren auch auf weniger konzentrierte Formaldehydlösungen angewendet werden, doch ist der Einsatz dieser niedrigkonzentrierten Formaldehydlösungen wegen der zusätzlich erforderlichen Energiekosten für die Verdampfung des Lösungsmittels aus wirtschaftlicher Sicht weniger bevorzugt.

Die Bildung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen im erfindungsgemässen Verfahren verläuft üblicherweise äusserst rasch. So sind z.B. nach 30 Minuten Reaktionsdauer im allgemeinen bereits ca. 80% des vorgelegten Formaldehyds umgesetzt, und nach 40 Minuten beträgt der Formaldehydgehalt der Lösung nur noch etwa 1-1,5%, was einem Umsatz von 96-97% entspricht. Die Raum-Zeit-Ausbeuten des erfindungsgemässen Verfahrens sind dementsprechend allen bekannten Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen durch Selbstkondensation des Formaldehyds überlegen. Gegenüber den Verfahren, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift 884 794 genannt werden, ist die Raum-Zeit-Ausbeute um den Faktor 12-14 verbessert.

Die Selbstkondensation des Formaldehyds unter Bildung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen wird erfindungsgemäss vorzugsweise durch in Wasser lösliche Verbindungen des Bleis gefördert. Dies sind insbesondere Blei(II)-acetat, Blei(II)-formiat und Blei(II)-nitrat.

Erfindungsgemäss werden im allgemeinen 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Katalysator, bezogen auf eingesetzten Formaldehyd, verwendet.

Im allgemeinen werden beim erfindungsgemässen Verfahren vor der Aufarbeitung bzw. Hydrierung der Reaktionsprodukte die Blei(II)-Ionen durch Fällung mit Carbonationen entfernt. Es ist dabei besonders erwünscht, dass diese ausgefallenen Bleisalze entweder direkt oder über das Acetat wieder als Katalysatoren verwendet werden können. Die bei den Verfahren des Standes der Technik anfallenden, ökologisch nicht unbedenklichen Abfallprodukte werden somit beim erfindungsgemässen Verfahren vermieden. Das Verfahren ist daher im Hinblick auf die Kreisführung des bleihaltigen Katalysators den Verfahren des Standes der Technik aus ökologischen und aus ökonomischen Gründen überlegen.

Die als Katalysator eingesetzten Blei(II)-Ionen können auch durch elektrolytische Abscheidung als elementares Blei entfernt werden. Auch in diesem Fall ist es möglich, das Blei - z. B. durch Überführung in das Acetat - wieder als Katalysator in den Produktionsprozess zurückzuführen.

Die Blei(II)-Ionen können aus der Reaktionslösung auf einfache Weise auch dadurch entfernt werden, dass die Reaktionslösung über kationenaktive Ionenaustauscher gepumpt wird. Wie die Analyse mit Hilfe der Atomabsorption zeigt, kann in der so behandelten Reaktionslösung kein Blei mehr nachgewiesen werden.

Die Ionenaustauscher, die bei der Reinigung bzw. Entbleiung der Reaktionslösungen nach einiger Zeit ganz oder teilweise mit Blei beladen sind, bzw. Ionenaustauscher auf die gezielt durch Überleiten einer Bleisalzlösung Bleiionen aufgebracht wurden, können ebenfalls als Katalysatoren für die Selbstkondensation des Formaldehyds unter den Bedingungen des erfindungsgemässen Verfahrens verwendet werden. Es wurde gefunden, dass diese mit Blei beladenen Ionenaustauscherharze, beispielsweise an sich bekannte sulfonierte Polystyrolharze, die mit Divinylbenzol vernetzt sind, vernetzte Acrylsäureharze oder modifizierte Formaldehydharnstoffderivate, die Formaldehydkondensation mit ähnlich gutem Erfolg katalysieren, wie die löslichen Bleisalze selbst. Besonders vorteilhaft ist es dabei, dass die hierbei zur Anwendung kommenden Bleimengen gegenüber den Verfahren des Standes der Technik erheblich vermindert werden

können, wie es in Beispiel 6 gezeigt ist. Ebenso ist es vorteilhaft, dass diese mit Blei beladenen Ionenaustauscher bei der Entsalzung der Reaktionslösung direkt gewonnen und nach ihrem Einsatz als Katalysator auch wieder für die Entsalzung

5 verwendet werden können.

Man verfährt dabei gemäss einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besonders vorteilhaft in folgender Weise: Je nach Grösse des Ansatzes wird eine bestimmte Menge an mit Blei beladenem Ionenaustauscherharz als fester Katalysator der Reaktionslösung zugegeben. Während der Reaktion werden Bleiionen an die Reaktionslösung abgegeben, wodurch der feste Katalysator an Bleiionen allmählich verarmt. Nach Beendigung der Reaktionslösung wird vom Ionenaustauscher abgesaugt und die Reaktionslösung durch Überleiten über nicht oder nur teilweise mit Blei beladene Ionenaustauscher von Blei befreit. Nach mehrmaliger Verwendung ist der Teil des Ionenaustauscherharzes, der als fester Katalysator eingesetzt wurde, dann so stark an Bleiionen verarmt, dass seine katalytische Wirkung

20 etwas nachlässt.

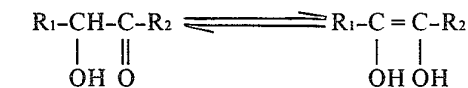
Dagegen ist der andere Teil des Ionenaustauscherharzes, der zur Entfernung des in der Lösung vorhandenen Bleis verwendet wurde, nun sehr stark mit Bleiionen beladen. Nachdem beide Partien mit Wasser gespült worden sind, wird nun der Teil, der für die Entfernung des Bleis aus der Reaktionslösung verwendet wurde, als Katalysator eingesetzt und der andere, inzwischen nicht mehr vollständig mit Blei beladene Teil zur Aufnahme der in der Reaktionsmischung vorhandenen Bleiionen verwendet.

Auf diese Weise ist gewöhnlich eine vollkommene Ausnutzung des zur Katalyse benötigten Bleis möglich, ohne dass fortwährend neue Mengen an Bleisalzen gebraucht und schädliche Abfallprodukte gebildet werden. Diese Verfahrensvariante ist daher beispielsweise aus ökonomischen

35 sowie aus ökologischen Gründen von besonderem Interesse.

Ein besonderes Merkmal des erfindungsgemässen Verfahrens ist auch die Verwendung eines speziellen Co-Katalysators.

Es ist aus der Literatur bekannt, endiolgruppenhaltige Verbindungen bzw. entsprechend der Gleichung



45 in welcher

R₁ und R₂ für Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen stehen, zur Endiolbildung befähigte Verbindungen als Co-Katalysatoren der Formaldehydselbstkondensation einzusetzen.

Gemäss US-Patent 2 224 910 werden hierfür insbesondere Glucose, Ascorbinsäure, Fructose, Benzoin, Glykolaldehyd, Erythrose, Reduktone und Invert-Zucker eingesetzt. Die Co-Katalysatoren sollen vorzugsweise die zu Anfang der Formaldehydselbstkondensation auftretende Induktionsperiode verhindern. Die meisten dieser Co-Katalysatoren entfalten ihre katalytische Aktivität jedoch normalerweise bei pH-Werten ≥ 7 . In diesem pH-Bereich tritt üblicherweise jedoch verstärkt die Disproportionierung des Formaldehyds auf, die zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten und zur Ausbeuteverminderung führt. Andere Co-Katalysatoren können nur durch aufwendige Syntheseverfahren hergestellt werden und sind daher teuer.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Selbstkondensation des Formaldehydhydrats ohne Inhibierung zu Anfang der Reaktion auch bei pH-Werten unterhalb von 7 erfolgt, wenn man als Co-Katalysatoren ein spezielles Gemisch aus Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen (das

auch – katalytisch nicht aktive – mehrwertige Alkohole enthält einsetzt, wie es bei der Kondensation von formaldehydhydrat erhalten wird und das durch folgende Molverhältnisse charakterisiert ist:

Verbindungen mit 3 C-Atomen/Verbindungen mit
4-C-Atomen:
0,5 – 2,0

Verbindungen mit 4 C-Atomen/Verbindungen mit 5
C-Atomen:
0,2 – 2,0

Verbindungen mit 5 C-Atomen/Verbindungen mit 6
C-Atomen:
0,5 – 5,0

Im Co-Katalysatorgemisch liegen dabei mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 85 Gew.-%, an Komponenten mit 3 bis 6 C-Atomen vor.

Vorzugsweise wird als Co-Katalysator das Produktgemisch verwendet, welches beim erfindungsgemässen Verfahren erhalten wird und welches bei Einhalten der oben als bevorzugt dargestellten Reaktionsbedingungen im allgemeinen innerhalb der angegebenen Mengenverhältnisse von C₃- bis C₆-Komponenten liegt. Selbstverständlich ist es aber beispielsweise auch möglich, Gemische von Hydroxyaldehyden und -ketonen einzusetzen, die nach den Verfahren des Standes der Technik erhalten wurden – vorausgesetzt, die geforderten Mischungsverhältnisse der Komponenten werden eingehalten (gegebenenfalls kann z. B. durch Zuzusatz von Glycerinaldehyd, Erythrose oder Fructose bzw. Glucose das notwendige Mengenverhältnis der C₃- bis C₆-Komponenten eingestellt werden). Die Kondensationsprodukte gemäss Stand der Technik enthalten jedoch, wie oben erwähnt, häufig Verbräunungsprodukte und müssen gereinigt werden, bevor sie als Co-Katalysator im erfindungsgemässen Verfahren dienen können.

Bekannte Co-Katalysatoren, wie z. B. Glucose und auch das von Langenbeck (J.pr.Ch.3, (1956), S. 196) als besonders wirksames Co-Katalysatormolekül erkannte W-Hydroxyacetophenon entfalten ihre volle Co-Katalysatorwirkung erst im alkalischen Bereich. Nur in diesem Bereich wird normalerweise eine Inhibierung der Formaldehydkondensation vermieden. Bei pH-Werten unter 7 treten dagegen bei Anwesenheit dieser Co-Katalysatoren üblicherweise lange Induktionsperioden zu Beginn der Kondensationsreaktion auf, was dann zu einer verschlechterten Raum-Zeit-Ausbeute führt. Diese Inhibierung kann dagegen durch das erfindungsgemässe Co-Katalysatorgemisch auch bei pH-Werten, die kleiner sind als 7, vermieden werden.

Bei Verwendung bestimmter bisher bekannter Co-Katalysatoren wie Glucose, Fructose u.a. wird im allgemeinen die Komponenterverteilung der entstehenden Produktgemische stark verfälscht. Diese Nachteile treten beim erfindungsgemässen Co-Katalysatorgemisch vorzugsweise nicht auf.

Erfindungsgemäss werden im allgemeinen 0,1–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1–3 Gew.-% Co-Katalysator, bezogen auf eingesetzten Formaldehyd, verwendet.

Die Kondensationsreaktion verläuft bei Anwesenheit des erfindungsgemäss eingesetzten Co-Katalysators üblicherweise so rasch, dass sie zu den erwähnten Vorteilen hinsichtlich der verbesserten Raum-Zeit-Ausbeute führt. Da die Kondensation des Formaldehyds zu Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen unter den erfindungsgemässen Bedingungen im Temperaturbereich oberhalb von 95°C gewöhnlich so rasch abläuft, dass sich die Reaktionsmischung durch die

freigesetzte Wärme von selbst erwärmt, braucht die Reaktionslösung nur auf 90–100°C erwärmt zu werden, worauf die externe Heizquelle entfernt werden kann. Die bei der exothermen Reaktion freiwerdenden Wärmemengen sind dann normalerweise so gross, dass die Reaktionslösung während der ganzen Reaktionsdauer am leichten Sieden gehalten wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im angegebenen pH-Bereich in der Regel jedoch langsam genug, um zu jeder Zeit eine Unterbrechung der Reaktion durch externe Kühlung oder Zugabe von Säuren zu ermöglichen, wenn ein entsprechender Restformaldehydgehalt bzw. die zugehörige Produktverteilung gewünscht wird. Die erfindungsgemässe pH-Führung ist auch deswegen besonders vorteilhaft, weil in diesem Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit sehr leicht schon durch geringfügige pH-Änderung gesteuert werden kann. Evtl. trotzdem auftretende grössere Wärmemengen, die zu heftigerem Sieden führen würden, können sehr leicht durch externe Kühlung abgeführt werden.

Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete anorganische Basen sind z. B. NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO und Mg(OH)₂. Als organische Basen seien beispielsweise Urotropin, Pyridin, sekundäre und tertiäre Amine sowie «Kronenäther»-Komplexe von Alkalimetallen genannt.

Erfindungsgemäss werden niedermolekulare Polyole, Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone (insbesondere mit 5 und mit 6 Kohlenstoffatomen) ohne störende, gefärbte Nebenprodukte erhalten, wenn man die Reaktion bis zu einem Restformaldehydgehalt von beispielsweise 0–1,5 Gew.-% ablaufen lässt und dann durch Kühlen und/oder Desaktivieren des Katalysators unterbricht. Die so erhaltenen Produktgemische sind im wesentlichen frei von Formaldehyd.

Durch die erfindungsgemässe Art der Reaktionsführung und den oben näher charakterisierten Co-Katalysator wird die Reaktion auch in diesem Fall überraschenderweise so gelenkt, dass vorzugsweise die unerwünschte – die Bildung von Hydroxyaldehyden und -ketonen verringernde – «Cannizzaro»-Reaktion des Formaldehyds mit sich selbst (Disproportionierung in Methanol und Ameisensäure) weitgehend vermieden wird und Verbräunungsreaktionen unterbleiben.

Wie die gaschromatographische Analyse der hydrierten und silylierten Reaktionsprodukte zeigt, werden bei der oben erwähnten erfindungsgemäss bevorzugten Verfahrensvariante, bei der die Reaktion bis zu einem Restformaldehydgehalt von 0–1,5 Gew.-% geführt wird, ca. 45 Gew.-% sechswertige Alkohole, 25 Gew.-% fünfwertige und ca. 20 Gew.-% sieben- und höherwertige Alkohole gebildet. Dagegen werden zusammen gewöhnlich nur ca. 10 % an 2-, 3- und 4-wertigen Alkoholen erhalten (siehe Beispiel 1). Bei den bekannten Verfahren des Standes der Technik, wie sie beispielsweise in der amerikanischen Patentschrift 2 224 910 beschrieben werden, betragen diese niedermolekularen Anteile demgegenüber über 60%.

Als Kohlenhydratquelle, z. B. für die Fütterung von Mikroorganismen, kommen bevorzugt Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone mit 6 oder mit 5 Kohlenstoffatomen zur Anwendung. Aus diesem Grund ist die Verwendung des Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemisches, wie es beim erfindungsgemässen Verfahren entsteht, gegenüber den Gemischen, wie sie nach den Verfahren des Standes der Technik erhalten werden, als Ersatz der natürlichen Kohlenhydrate besonders vorteilhaft.

Für die eingangs beschriebenen technischen Einsatzzwecke mehrwertiger Alkohole ist häufig ebenfalls eine erhöhte Hydroxyfunktionalität erwünscht, wie sie bei den Gemischen des erfindungsgemässen Verfahrens erreicht werden kann.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist jedoch beispielsweise

nicht auf die Herstellung von Gemischen aus Hydroxyaldehyden bzw. Hydroxyketonen und mehrwertigen Alkoholen mit überwiegendem Anteil an höherfunktionellen Verbindungen beschränkt. Die Produktverteilung kann, wie schon erwähnt, erfindungsgemäss dadurch variiert werden, dass man die Kondensationsreaktion bis zu einem bestimmten Restformaldehydgehalt führt und dann durch Kühlung unterbricht. Wird beispielsweise die Kondensationsreaktion nur solange durchgeführt, dass sich in der Lösung noch 8 Gew.-% freier Formaldehyd befinden, und dann die Reaktionsmischung gekühlt, so enthält das entstehende Produktgemisch praktisch keine Verbindungen mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen. Dagegen ist im allgemeinen der Anteil an Verbindungen, die nach der Reduktion 2 Hydroxylgruppen enthalten, auf 16 Gew.-%, der Anteil an Verbindungen mit 3 Hydroxylgruppen in der reduzierten Form auf 20% und der Anteil an Verbindungen mit 4 Hydroxylgruppen (reduzierte Form) auf 30% angestiegen (siehe Beispiel 2).

Auf diese Weise lassen sich erfindungsgemäss die verschiedensten Produktverteilungen dadurch erhalten, dass man die Selbstkondensation des Formaldehyds bis zu Festformaldehydgehalten zwischen beispielsweise 8% und 1,5% führt. Es lässt sich so normalerweise jede gewünschte Produktverteilung, die für ein bestimmtes Anwendungsgebiet nötig wird, herstellen.

Die erfindungsgemässe Kondensationsreaktion lässt sich besonders vorteilhaft in einer kontinuierlichen Rührkaskade durchführen. Durch Variation der Verweilzeit in den einzelnen Rührkesseln lässt sich bei dieser Verfahrensvariante in der Regel der Restformaldehydgehalt exakt einstellen. Die Produktverteilung des Reaktionsgemisches und die mittlere Hydroxylfunktionalität des daraus durch Reduktion herstellbaren Gemisches aus mehrwertigen Alkoholen ist auf diese Weise normalerweise leicht in weiten Grenzen variierbar und reproduzierbar.

Auf ähnlich günstige Weise gelingt die erfindungsgemässe Herstellung eines Gemisches hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen beispielsweise in einem kontinuierlich betriebenen Reaktionsrohr. Zur Aufrechterhaltung eines gewünschten pH-Wertes im gesamten Reaktionsvolumen wird zweckmässig an mehreren Stellen des Rohres kontinuierlich anorganische oder organische Base in der notwendigen Menge hinzugefügt. Auch in diesem Fall ist es beispielsweise möglich, durch Variation der Durchlaufzeiten die Produktverteilung und Hydroxylfunktionalität der resultierenden mehrwertigen Alkohole in weiten Grenzen zu verändern. Selbstverständlich ist es auch bei dieser Verfahrensweise normalerweise möglich, Gemische, die überwiegend höhermolekulare Verbindungen enthalten, frei von gefärbten Nebenprodukten zu erhalten.

Gemische mit überwiegenden Anteilen an höhermolekularen Produkten werden beispielsweise auch dadurch erhalten, daß man Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemische, die überwiegend niedermolekulare Anteile enthalten, nachträglich mit überschüssigem Formaldehyd und in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base bei einem pH-Wert von 9 bis 13, vorzugsweise von 10 bis 11, ca. 10 Minuten bis 12 Stunden bei 10–100°C, bevorzugt bei 30–60°C, nachbehandelt. Auf diese Weise werden im allgemeinen nicht nur die niedermolekularen Verbindungen durch eine alkalisch katalysierte Aldolreaktion in höhermolekularen Verbindungen übergeführt, sondern auch zusätzliche Methylierung am der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom in erhöhtem Maße verzweigte Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone gebildet. Diese verzweigten Hydroxyketone und Hydroxyaldehyde haben gegenüber den geradkettigen beispielsweise wesentlich mehr primäre Hydroxylgruppen. Die Reaktivität dieser Gemische gegenüber hydro-

xylgruppenreaktiven Reaktionspartnern ist dadurch gewöhnlich deutlich erhöht, was für manche Zwecke von Vorteil ist. So werden beispielsweise bei der Umsetzung der erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen mit organischen Isocyanaten infolge der Anwesenheit primärer OH-Gruppen wesentlich schneller Urethane gebildet, als dies mit normalen, geradkettigen, sekundäre OH-Gruppen enthaltenden mehrwertigen Alkoholen der Fall ist.

Aus den im erfindungsgemässen Verfahren entstehenden Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen können gegebenenfalls nach an sich bekannten Verfahren durch Reduktion in einfacher Weise mehrwertige Alkohole gewonnen werden. So gelingt z.B. die Reduktion direkt aus der erhaltenen wässrigen Lösung schon bei Raumtemperatur mit Natriumborhydrid; sie kann aber z.B. auch auf elektrolytischem Weg erfolgen. Auch die katalytische Hydrierung mit Wasserstoff ist im allgemeinen möglich. Hierfür können prinzipiell alle Verfahren, die bei der Reduktion von Zuckern zu Zuckeralkoholen zum Stand der Technik gehören, angewandt werden. Besonders günstig ist die Hydrierung mit Raney-Nickel in Mengen von 5–20 Gew.-%, bezogen auf zu reduzierendes Hydroxyaldehyd- und Hydroxyketongemisch, bei Wasserstoffdrücken von 50–200 kg/cm² und Temperaturen von 20–200°C, jedoch können mit ähnlich gutem Erfolg auch Katalysatoren, die Nickel, Kobalt, Kupfer, Platin, Rhodium oder Palladium auf inerten Trägern enthalten, verwendet werden.

Durch die erfindungsgemässe Reaktionsführung wird vorzugsweise erreicht, daß praktisch keine die Hydrierung störenden Zersetzungsprodukte gebildet werden. Insbesondere entstehen keine carboxylhaltigen Verbindungen, wie Milchsäure und Zuckersäuren, die die Aktivität von säurelabilen Hydrierkatalysatoren vermindern würden. Es ist daher normalerweise möglich, die Hydrierkatalysatoren ohne Aktivitätsverlust mehrfach bei der Hydrierung der erfindungsgemäss hergestellten Gemische von Hydroxyaldehyden, Hydroxyketonen und mehrwertigen Alkoholen einzusetzen.

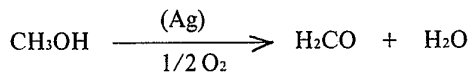
Wie beschrieben kann das erfindungsgemässe Verfahren durch geeignete pH-Kontrolle so geführt werden, daß ein großer Teil der gebildeten Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone in situ durch den im Reaktionsgemisch vorhandenen Formaldehyd zu mehrwertigen Alkoholen reduziert wird. Es ist jedoch beispielsweise auch möglich, die (bei einer von der bevorzugten pH-Führung etwas abweichenden Arbeitsweise in erhöhtem Maße gebildeten) Hydroxyaldehyde und -ketone nachträglich mit Formaldehyd zu reduzieren. Dazu wird zweckmässig die Reaktionslösung mit überschüssigem Formaldehyd und einer anorganischen Base versetzt und 30 Minuten bis 12 Stunden lang bei 10–100°C, vorzugsweise 30–60°C, unter Einhaltung eines pH-Wertes von 9 bis 13, vorzugsweise von 10 bis 11, gerührt. Es ist dabei normalerweise möglich, nicht nur die Carbonylfunktion zu reduzieren, sondern gleichzeitig, wie oben erläutert, höhermolekulare und verzweigte Produkte zu synthetisieren. Bevorzugte anorganische Basen, die die gekreuzte Cannizzaro-Reaktion beschleunigen, sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calcium- und Bariumhydroxid sowie «Kronenäther»-Komplexe von Alkaliatomen.

Die Reduktionsreaktion kann durch Co-Katalysatoren noch weiter beschleunigt werden. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Oxalate von Übergangsmetallen, insbesondere Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Cadmium-, Zink-, Chrom- und Manganoxalat sowie Übergangsmetalle in elementarer Form, z.B. Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Cadmium, Zink, Chrom und Mangan. Ganz besonders bevorzugt sind aktiviertes Nickel, das in Form von sogenanntem Raney-Nickel eingesetzt wird, und elementares Zink in Pulverform.

Als weitere Co-Katalysatoren für die Reduktion mittels

Formaldehyd kommen beispielsweise Amide organischer Säuren, wie Formamid, Dimethylformamid und Acetamid sowie Tetraalkylammoniumsalze, insbesondere Tetramethylammoniumchlorid und Tetraäthylammoniumchlorid, in Frage.

Es kann von besonderem wirtschaftlichen Vorteil sein, das erfindungsgemäße Verfahren direkt an die Formaldehydproduktion anzuschließen und das vorhandene Wärmereservoir des Formaldehyddampfes auszunutzen. Ein gängiges technisches Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd arbeitet z. B. nach folgender Reaktionsgleichung



wobei die Reaktionsprodukte durch die exotherme Reaktion sich stark erhitzen, daß sie gasförmig anfallen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das erfindungsgemäße Verfahren des Standes der Technik beispielsweise folgende wesentliche Vorteile bietet:

1. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Gemische von Hydroxyaldehyden, Hydroxyketonen und mehrwertigen Alkoholen, wobei der Anteil der (durch gekreuzte Cannizzaro-Reaktion entstandenen) mehrwertigen Alkohole 30–75 Gew.-% beträgt, ohne störende Zersetzungsprodukte. Die Hydrierung oder Reduktion dieser Gemische ist besonders wirtschaftlich und einfach, da nur noch relativ wenige Carbo-
nylgruppen in Hydroxylfunktionen umgewandelt werden müssen.

2. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Gemische von Polyolen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen mit unterschiedlicher OH-Funktionalität, deren Verteilung je nach Anwendungszweck gezielt variierbar ist. Insbesondere können Gemische hergestellt werden, die über 90 Gew.-% an Verbindungen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen enthalten. Auch die hohe Reproduzierbarkeit der Produktverteilung stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber den Verfahren des Standes der Technik dar.

3. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden farblose Produkte erhalten, die ohne weitere Reinigung direkt hydriert werden können oder für die anderen unten geschilderten Anwendungszwecke einsetzbar sind. Eine destillative Aufarbeitung der Produktgemische ist nicht notwendig.

4. Das erfindungsgemäße Verfahren ist gegenüber den Verfahren des Standes der Technik besonders wirtschaftlich. Infolge der Verwendung von hochkonzentrierten Formaldehydlösungen werden zusätzliche Energiekosten für die Verdampfung des Lösungsmittels vermieden. Da beim erfindungsgemäßen Verfahren praktisch keine störenden unerwünschten Nebenreaktionen auftreten, werden Ausbeuten von 95–98%, bezogen auf eingesetzten Formaldehyd, erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren verläuft außerdem im Vergleich zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik äußerst rasch und ermöglicht daher extrem hohe Raum-Zeit-Ausbeuten.

5. Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten bleihaltigen Katalysatoren können nach ihrer Verwendung direkt oder nach einem einfachen Aufarbeitungsschritt wieder verwendet werden, so daß keine ökologisch bedenklichen bleihaltigen Abfälle anfallen.

Die erfindungsgemäß zugänglichen Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen bzw. daraus durch gekreuzte Cannizzaro-Reaktion oder Hydrierung entstandenen mehrwertigen Alkohole sind beispielsweise wertvolle

Ausgangsmaterialien für eine Vielzahl anwendungstechnisch interessanter Produkte.

Beispielsweise sind die durch Reduktion erhaltenen Polyhydroxyverbindungen sehr gut als Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer bei der Herstellung von Polyurethan-kunststoffen aus Polyisocyanaten, niedermolekularen Polyhydroxyverbindungen sowie gegenfalls höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen, weiteren Kettenverlängerungsmitteln, Treibmitteln, Katalysatoren und weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen geeignet. Als Polyisocyanate kommen in diesem Zusammenhang beispielsweise die aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Polyisocyanate in Frage, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-Diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785, amerikanische Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydro-toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenyl-sulfonyl-isocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z. B. in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 (amerikanische Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 (amerikanische Patentschrift 3 152 162) beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 001 973, in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394 (amerikanische Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372) sowie in der britischen Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den britischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385 und polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 455 883.

Es ist beispielweise auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es beispielweise möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren («TDI»), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenerierung hergestellt werden («rohes MDI») und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate («modifizierte Polyisocyanate»).

Geeignete höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, sind z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonensäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonensäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipopylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. E-Caprolacton oder Hydroxycarbonensäuren, z.B. W-Hydroxyarbonsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäss in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Was-

serstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäss in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten gewöhnlich um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäss beispielsweise geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol oder Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxyverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate oder Stärke, sind in der Regel verwendbar. Auch beispielsweise Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäss einsetzbar.

Vertreter dieser erfindungsgemäss gegebenenfalls mit zuverwendende Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, «Polyurethanes, Chemistry and Technology», verfasst von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den Seiten 45-71, beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 800-10 000, z. B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäss gegebenenfalls einzusetzende Ausgangskomponenten kommen gewöhnlich auch Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht 32-400 in Frage. Auch in diesem Fall versteht man

hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf, vorzugsweise 2 oder 3 reaktionsfähige Wasserstoffatome.

Als Beispiel für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 3-Amino-1-propanol, Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1-Mercapto-3-aminopropan, 4-Hydroxy- oder -Amino-phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Toluyldiamin, Methylenbis-chloranilin, Methylen-bis-anthranilsäureester Diaminobenzoessäureester und die isomeren Chlorphenyldiamine.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32–400 verwendet werden.

Erfindungsgemäss können jedoch auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige modifizierte Polyhydroxylverbindungen werden zweckmässig erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) direkt in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen lässt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den Deutschen Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den Deutschen Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 und 2 550 862 beschrieben. Es ist aber beispielsweise auch möglich, gemäss US-Patent 3 869 413 bzw. Deutscher Offenlegungsschrift 2 550 860, eine fertige wässrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschliessend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit im allgemeinen wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Die ausschliessliche Umsetzung der erfindungsgemäss zugänglichen Polyhydroxylverbindungen mit stark elastifizierenden Polyisocyanaten, wie z.B. Polyisocyanaten mit Biuretstruktur (DAS 1 543 178) führt vorzugsweise zu harten, lichtechten, kratz- und lösungsmittelfesten Beschichtungen und Lacken.

Durch Propoxylierung oder/und Oxyäthylierung der Polyole lassen sich ferner beispielsweise Polyätheralkohole hoher Funktionalität gewinnen, die in hohen OH-Zahl-Bereichen für die Herstellung von harten bzw. halbhartem zellförmigen Polyurethankunststoffen und bei niedrigen OH-Zahlen als Ausgangsmaterialien für hochelastische Polyurethanschäumstoffe Verwendung finden.

Durch Umsetzung der erfindungsgemäss hergestellten

Gemische aus mehrwertigen Alkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren der oben genannten Art, z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure oder Maleinsäure nach den üblichen Verfahren der Polyesterkondensation, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV 12, S. 40 beschrieben sind, lassen sich im allgemeinen stark vernetzte Polyester synthetisieren, die als Zusätze zu Alkydharzen deren Härte verbessern. Die Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester, die aus den erfindungsgemäss hergestellten Hydroxylverbindungen synthetisiert werden, sind selbstverständlich ebenfalls beispielsweise als Ausgangskomponente zur Herstellung von Polyurethankunststoffen brauchbar.

Die erfindungsgemäss hergestellten mehrwertigen Alkohole sowie die Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone lassen sich beispielsweise auch sehr leicht mit langkettigen, aliphatischen Monocarbonsäuren, wie Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Arachidon-, oder Behensäure, sowie deren Derivaten, wie z. B. den Methyl- oder Äthylestern oder auch den Anhydriden bzw. gemischten Anhydriden zu hydroxylgruppenhaltigen Estern umsetzen. Diese stellen ebenso wie Oxäthylierungsprodukte der Polyole oder auch Umsetzungsprodukte der erfindungsgemäss zugänglichen Polyhydroxylverbindungen mit langkettigen Monoisocyanaten, wie n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylisocyanat zu Carbamidsäureestern (siehe z. B. K. Lindner, Tenside Bd. III, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1964, S. 2336) nichtionogene, oberflächenaktive Verbindungen dar, die als wertvolle Emulgatoren, Netzmittel oder Weichmacher Verwendung finden können.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen lassen sich beispielsweise auch als Feuchthaltemittel in Kosmetika und Kunststoffen verwenden. Sie können aber z. B. auch als Gefrierschutzmittel dienen.

Ebenso ist ihr Einsatz beispielsweise als Kohlenhydralthaltiges Substrat in Nährböden von Mikroorganismen möglich. Hierzu haben sich besonders diejenigen Verfahrensprodukte bewährt, die hauptsächlich aus 5 und 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen bestehen.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemässe Verfahren. Wenn nicht anders vermerkt, sind Zahlenwerte als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen.

Beispiel 1

30 000 Teile einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung (370 Mole Formaldehyd) werden auf 70° C – 90° C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 150 Teile (0,4 Mol) Blei(II)-acetat und 810 Teile einer 37%igen wässrigen Lösung eines Co-Katalysatorgemisches, das, wie unten beschrieben, durch Formaldehydkondensation analog zu DT-PS 884 794 (mit der erfindungsgemässen pH-Führung) hergestellt wurde und bei dem das Molverhältnis der Verbindungen mit 3 C-Atomen und der Verbindungen mit 4 C-Atomen = 0,75, das Molverhältnis der Verbindungen mit 4 C-Atomen und der Verbindungen mit 5 C-Atomen = 0,23 und das Molverhältnis der Verbindungen mit 5 C-Atomen und der Verbindungen mit 6 C-Atomen = 0,67 beträgt, zugegeben. Die Mischung wird dann weiter auf 90–95° C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Heizung entfernt. Während der folgenden 5 Minuten wird der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von ca. 2000 Teilen 10%iger Kaliumhydroxid-Lösung auf 6,5 eingestellt. Im Laufe der sofort einsetzenden exothermen Reaktion steigt die Reaktionstemperatur auf 98–99° C und die Reaktionsmischung beginnt zu sieden. Durch stetes Zutropfen von KOH-Lösung wird der

pH-Wert solange auf 6,5 gehalten, bis ein Umsatz von 30 % erreicht ist (Formaldehydgehalt des Reaktionsgemisches: 23,6 %). Danach wird die Zufuhr von KOH zunächst gestoppt. Dabei fällt der pH-Wert der Mischung langsam ab. Nachdem ein pH-Wert von 5,7 erreicht ist, wird die schwach siedende Reaktionsmischung durch Zutropfen von weiteren 700 Teilen 10%iger Kaliumhydroxidlösung auf diesem pH-Wert gehalten. Nach 20 Minuten ist der Formaldehydgehalt auf 16 %, nach 25 Minuten auf 13 % und nach 30 Minuten auf 8 % gefallen. Nach weiteren 10 Minuten enthält die Reaktionsmischung nur noch 1,3 % Formaldehyd. Die Reaktion wird nun durch Kühlen unterbrochen. Nachdem die Temperatur der Reaktionsmischung auf 90° C gefallen ist, werden 50 Teile Aktivkohle zugesetzt. Bei 65° C werden zur Ausfällung der Bleiionen 100 Teile Kaliumcarbonat zugegeben. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Bleicarbonats und der Aktivkohle wird eine klare, farblose Lösung erhalten, aus der durch Einengen am Wasserstrahlvakuum bei 40° C 11.713 Teile eines farblosen, 9,8 % Wasser enthaltenden, viskosen Gemisches von mehrwertigen Alkoholen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen gewonnen werden. Durch elektrochemische Reduktion oder katalytische Hydrierung (siehe Beispiel 10) wird daraus ein Gemisch mehrwertiger Alkohole erhalten. Die gaschromatographische Analyse der silylierten Polyalkohole ergibt folgende Komponentenverteilung:

zweiwertige Alkohole	0,2 Gew.-%
dreiwertige Alkohole	2,6 Gew.-%
vierwertige Alkohole	4,6 Gew.-%
fünfwertige Alkohole	24,8 Gew.-%
sechswertige Alkohole	44,5 Gew.-%
siebenwertige Alkohole und höherwertige Alkohole	23,5 Gew.-%

Herstellung des Co-Katalysators

3000 Teile einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung (37 Mole Formaldehyd) werden auf 70°-90° C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 30 Teile (0,08 Mol) Blei(II)-acetat zugegeben. Die Mischung wird dann weiter auf 100° C erhitzt und bei dieser Temperatur durch Zutropfen einer 15%igen Ca(OH)₂-Suspension auf einen pH-Wert von 6,7 eingestellt.

Nach 6 Stunden ist der Formaldehydgehalt auf einen Wert von 20% abgesunken und die Ca(OH)₂-Zufuhr wird gestoppt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung fällt nun langsam ab. Nachdem ein pH-Wert von 5,7 erreicht ist, wird die Mischung durch Zugabe weiterer Ca(OH)₂-Suspension auf diesem Wert gehalten. Nach weiteren 7,5 Stunden ist ein Restformaldehydgehalt von 0,5 % erreicht und die Reaktionsmischung wird gekühlt. Man erhält eine ca. 37%ige Lösung eines Co-Katalysator-Gemisches, bestehend aus Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen, bei dem das Molverhältnis der Verbindungen mit 3 C-Atomen und der Verbindungen mit 4 C-Atomen = 0,75, das Molverhältnis der Verbindungen mit 4 C-Atomen und der Verbindungen mit 5 C-Atomen 0,23 und das Molverhältnis der Verbindungen mit 5 C-Atomen und der Verbindungen mit 6 C-Atomen 0,67 beträgt. Die Lösung kann direkt als Co-Katalysator eingesetzt werden.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt, wie durch frühzeitigen Abbruch der Formaldehydkondensation (bei ca. 8 Gew.-% Restformaldehydgehalt) die Produktverteilung im entstehenden Polyolgemisch verändert werden kann.

30 000 Teile (370 Mole) einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 150 Teilen (0,4 Mol) Blei(II)-acetat und 810 Teilen einer 37%igen

wässrigen Lösung des im Beispiel 1 beschriebenen, als Co-Katalysator dienenden Gemisches aus Hydroxyaldehyden, Hydroxyketonen und mehrwertigen Alkoholen versetzt und nach der Arbeitsweise von Beispiel 1 zu einer Mischung von Polyhydrocylverbindungen kondensiert. Nachdem der Formaldehydgehalt auf 8 Gew.-% gesunken ist (30 Minuten nach Zugabe der Kaliumhydroxid-Lösung), wird die Reaktion durch Kühlen unterbrochen. Durch Fällung mit Kaliumcarbonat wird die Lösung bleifrei gemacht. Die nach dem Filtrieren klare, farblose Lösung wird wie in Beispiel 10 beschrieben hydriert und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse des so erhaltenen Polyalkoholgemisches ergibt folgende Komponentenverteilung:

zweiwertige Alkohole	16,8 Gew.-%
dreiwertige Alkohole	21,0 Gew.-%
vierwertige Alkohole	29,9 Gew.-%
fünfwertige Alkohole	25,1 Gew.-%
sechswertige Alkohole	7,2 Gew.-%
siebenwertige Alkohole	0,0 Gew.-%

Beispiel 3

7000 Teile einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung (86 Mole Formaldehyd) werden auf 70-90° C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 25 Teile Blei(II)-oxid (ca. 0,1 Mol) und 190 Teile einer 37%igen Lösung eines als Co-Katalysator dienenden Gemisches aus Hydroxyaldehyden, Hydroxyketonen und mehrwertigen Alkoholen, das, wie in Beispiel 1 beschrieben, durch Formaldehydselbstkondensation gemäß DT-PS 884 794 hergestellt wurde und bei dem das Molverhältnis der Verbindungen mit 3 C-Atomen und der Verbindungen mit 4 C-Atomen = 0,56, das Molverhältnis der Verbindungen mit 4 C-Atomen und der Verbindungen mit 5 C-Atomen = 0,52 und das Molverhältnis der Verbindungen mit 5 C-Atomen und der Verbindungen mit 6 C-Atomen = 1,34 beträgt, zugegeben. Dabei steigt der pH-Wert der Lösung von 3,8 auf 6,9 an. Nach wenigen Minuten löst sich das Bleioxid in der Reaktionsmischung auf und es wird eine klare, homogene Lösung erhalten. Die Reaktion wird dann entsprechend Beispiel 1 weitergeführt und bei einem Restformaldehydgehalt von 7,8 Gew.-% durch Kühlung unterbrochen. Durch Fällung mit Kaliumcarbonat wird die Lösung bleifrei gemacht. Die nach dem Filtrieren klare, farblose Lösung wird wie in Beispiel 10 beschrieben hydriert und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse des so erhaltenen Polyalkoholgemisches ergibt folgende Komponentenverteilung:

zweiwertige Alkohole	17,5 Gew.-%
dreiwertige Alkohole	24,9 Gew.-%
vierwertige Alkohole	31,4 Gew.-%
fünfwertige Alkohole	14,3 Gew.-%
sechswertige Alkohole	1,9 Gew.-%

Beispiel 4

7000 Teile einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung (86 Mole Formaldehyd) werden auf 70° C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 25,8 Teile basisches Bleicarbonat (0,03 Mol) und 190 Teile einer 37%igen Lösung, des Co-Katalysators aus Beispiel 3 zugegeben. Nach 10-15 Minuten hat sich das basische Bleicarbonat gelöst, und die Reaktionsmischung ist klar und homogen geworden. Die Reaktionsmischung wird nun entsprechend Beispiel 1 weiter umgesetzt. 45 Minuten nach Zugabe der Kaliumhydroxidlösung ist ein Restformaldehydgehalt von 0,5 % erreicht, worauf die Reaktion durch Kühlen unterbrochen wird.

Zur Entfernung der ionischen Bestandteile wird die Reaktionsmischung über einen Kationenaustauscher (sulfonsäu-

regruppenhaltiges Polystyrolharz) in der Wasserstoffionenform und anschließend über einen Anionenaustauscher in der Hydroxylionenform geleitet. Nach Einengen am Wasserstrahlvakuum werden 2520 Teile eines farblosen, viskosen, 6 % Wasser enthaltenden Gemisches aus Hydroxyaldehyden, Hydroxyketonen und mehrwertigen Alkoholen erhalten.

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt den Einsatz von bleibeladenen Ionenaustauschern als Katalysatoren bei der Formaldehydselbstkondensation.

A. Herstellung des bleibeladenen Ionenaustauschers
Über 500 Teile eines Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionenaustauschers auf Basis von mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol mit einer Totalkapazität von 1,9 mval/ml gequollenem Harz wird so lange eine wäßrige Lösung von Blei(II)-acetat gepumpt, bis die Bleikonzentration des Eluats der Ausgangslösung entspricht und der Ionenaustauscher vollständig mit Bleiionen beladen ist. Anschließend wird so lange mit ionenfreiem Wasser gewaschen, bis im Eluat keine Bleiionen mehr nachzuweisen sind.

B. Erfindungsgemäßes Verfahren
3000 Teile einer 37%igen wäßrigen Formaldehydlösung (37 Mole Formaldehyd) werden bei 70° C mit 40 Volumteilen feuchtem Ionenaustauscherharz, das wie oben beschrieben mit insgesamt 8,3 Teilen (0,04 Mol) Blei beladen wurde, und 81 Teilen einer 37%igen wäßrigen Lösung des Co-Katalysators aus Beispiel 1 versetzt. Die Reaktionsmischung wird wie in Beispiel 1 beschrieben weiter umgesetzt. Nach 45 Minuten beträgt der Formaldehydgehalt der Lösung noch 1,0 % und die Reaktionsmischung wird gekühlt. Nach Aufarbeitung entsprechend Beispiel 1 werden 1.160 Teile eines farblosen, viskosen Gemisches von Hydroxyaldehyden, Hydroxyketonen und mehrwertigen Alkoholen mit einem Wassergehalt von 8,4 % erhalten.

Beispiel 6

405 Teile 37%ige Formaldehydlösung (5 Mol Formaldehyd) werden entsprechend Beispiel 5 mit 24,9 Teilen eines mit 0,4 % Blei-(II)-Ionen (0,1 Teile Blei) beladen, mit sauren Gruppen modifizierten Polymethylenharnstoffes gemäß DOS 2 324 134 umgesetzt. Nach 70 Minuten ist der Formaldehydgehalt der Lösung auf 0,5 % gefallen und die Reaktion wird durch Kühlen unterbrochen. Die Reaktionsmischung wird durch Überleiten über einen Kationenaustauscher in der Wasserstoffionenform und anschließend über einen Anionenaustauscher in der Hydroxylionenform entsalzt und am Wasserstrahlvakuum bei 40° C eingengt. Man erhält 141 g eines farblosen, salzfreien, viskosen Produktes mit einem Wassergehalt von 4,5 %.

Beispiel 7

3000 Teile 37%ige Formaldehydlösung werden entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 zu einem Gemisch von mehrwertigen Alkoholen und Hydroxyketonen mit der folgenden Komponentenverteilung umgesetzt:

C ₂ -Verbindungen	0,5 Gew.-%
C ₃ -Verbindungen	3,1 Gew.-%
C ₄ -Verbindungen	6,2 Gew.-%
C ₅ -Verbindungen	24,1 Gew.-%
C ₆ -Verbindungen	44,9 Gew.-%
C ₇ -Verbindungen	21,2 Gew.-%

Die Bestimmung des reduzierten Anteils des Produktgemisches (Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung) ergibt

einen Wert von 50,5 % Zucker, berechnet als Glucose, mit einem Molekulargewicht von 180. Entsprechend der oben angegebenen Komponentenverteilung ergibt sich für das in diesem Beispiel synthetisierte Gemisch ein mittleres Molekulargewicht von 165. Bezieht man den reduzierten Anteil auf diesen mittleren Wert des Molekulargewichts, so ergibt sich, daß im Produktgemisch etwa 53,7 % an mehrwertigen Alkoholen vorliegen.

Beispiel 8

500 Teile 30%ige wäßrige Formaldehydlösung (5 Mole Formaldehyd) werden auf 70° C-90° C erhitzt und analog zu Beispiel 1 mit Blei-(II)-acetat und einer Lösung des Co-Katalysators aus Beispiel 1 umgesetzt. Der pH-Wert der Lösung wird durch Zutropfen einer 50%igen Natriumhydroxidlösung auf 7,0 eingestellt. 10 Minuten nach Beginn des Zutropfens sind in der Reaktionslösung noch 17 Gew.-% Formaldehyd vorhanden. Nun wird die Zugabe der 50%igen Natriumhydroxidlösung gestoppt. Der pH-Wert der Lösung fällt danach langsam ab. Nachdem ein pH-Wert von 5,7 erreicht ist, wird die Reaktionsmischung durch Zugabe geringer Mengen an 50%iger Natriumhydroxidlösung solange auf diesem pH-Wert gehalten, bis der Formaldehydgehalt nur noch 0,5 Gew.-% beträgt. Danach wird die Reaktion durch Kühlen unterbrochen und die Reaktionsmischung entsprechend Beispiel 4 entsalzt und aufgearbeitet. Die Bestimmung der reduzierenden Anteile des resultierenden Produktes ergibt 27,8 % Zucker, berechnet als Glucose, bzw. 25,4 %, bezogen auf ein mittleres Molekulargewicht von 165. Das Produktgemisch enthält somit ca. 75 % an mehrwertigen Alkoholen.

Beispiel 9

7000 g der entsprechend Beispiel 1 hergestellten farblosen und bleifreien Lösung von mehrwertigen Alkoholen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen werden mit 130 g Raney-Nickel versetzt und bei 200 kp/cm² Wasserstoffdruck zunächst bei Raumtemperatur so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Danach wird die Temperatur langsam, in mehreren Schritten, auf 160° C gesteigert und die Hydrierung zu Ende geführt. Nach 6-10 Stunden Gesamthydrierdauer ist die Hydrierung beendet. Nach Filtration vom Katalysator wird eine farblose, klare Lösung erhalten, aus der durch Einengen im Vakuum 2230 g eines viskosen Gemisches mehrwertiger Alkohole erhalten werden. Das Gemisch ist farblos, gegen Fehling'sche Lösung inaktiv und beim Kochen mit Alkalien gegen Verbräunung stabil.

Beispiel 10

400 g des Gemisches mehrwertiger Alkohole aus Beispiel 9, das die in Beispiel 1 angegebenen Komponentenverteilung besitzt, werden bei 130° C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Das wasserfreie Gemisch wird mit 1600 g Dimethylformamid und 562 g Stearinsäuremethylester versetzt. Zu der Mischung werden bei Raumtemperatur 70 g einer 30%igen Natriummethylatlösung zugetropft und die Mischung anschließend bei 95-100° C und 180 bar solange gerührt, bis kein Methanol mehr abdestilliert.

Nach Abdestillieren des Dimethylformamids erhält man eine wachsartige Masse, die durch Behandeln mit heißem Wasser von überschüssigem Polyalkoholgemisch befreit wird. Die wäßrige Aufschlämmung wird vom überschüssigen Wasser abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Man erhält eine weiße, wachsartige Masse mit guten oberflächenaktiven Eigenschaften.

Beispiel 11

200 g des im Beispiel 9 beschriebenen Gemisches mehrwertiger Alkohole werden entsprechend Beispiel 10 entwässert

und mit 0,5 g Triäthylendiamin versetzt. Die Mischung wird auf 100° C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 40 Minuten 281 g Stearylisocyanat zugetropft und die Mischung so lange nachgerührt, bis mit Hilfe der IR-Spek-

troskopie kein Isocyanat mehr nachzuweisen ist. Nach dem Abkühlen erhält man ein wachsartiges Produkt mit guten oberflächenaktiven Eigenschaften.