



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16. VII. 1963 (P 102 160)

Pierwszeństwo: 17. VII. 1962 Włochy

Opublikowano: 20.XII.1966

Kl. 12 o, 7/01

MKP C 07 c

47/10

UKD

BIBLIOTEKA A

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Ibrahim Dakli, Nazareno Lupi, Valentino Zam-
boni, Avio d'Emilio

Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per l'Industria e Chi-
mica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnego w wodzie paraformaldehydu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania całko-
wicie rozpuszczalnego w wodzie niskocząsteczkowe-
go, trwałego paraformaldehydu ze stężonych roz-
tworów formaldehydu zawierających odpowiednie
stabilizatory.

Wiadomo, że polimeryzacja formaldehydu może
być promotowana przez dogodną modyfikację war-
tości pH w dostatecznie stężonym wodnym roz-
tworze formaldehydu utrzymywanym w tempera-
turze zasadniczo niższej niż 50°C.

Proces tworzenia się polioksymetylenów i ich
strącanie z roztworu, jak również stosunek ilości
strąconego formaldehydu do ilości formaldehydu
wyjściowego zależą od różnych parametrów reak-
cyjnych, w szczególności od wyjściowego stężenia
wodnego roztworu formaldehydu, wartości pH
i temperatury krystalizacji. Im wyższe jest wyjś-
ciowe stężenie wodnego roztworu formaldehydu,
tym w większym stopniu formaldehyd przekształ-
ca się w polimer. Ponadto polimeryzacja formal-
dehydu następuje bądź przy obniżeniu pH poniżej
10, bądź przy podwyższeniu tej wartości powyżej
5. W praktyce korzystna jest wartość pH w gra-
nicach 8-10. Wyższe wartości są efektywne lecz
niepożądane, ponieważ sprzyjają reakcji Cannizza-
ro. Reakcji polimeryzacji sprzyja również niska
temperatura krystalizacji. Trzeba jednak pamię-
tać, że polimery wytworzone w temperaturze po-
niżej 25°C zawierają duży procent niskocząstecz-
kowego produktu, którego pastowata konsystencja

2

utrudnia odwirowywanie i ewentualne inne kolej-
ne czynności. W celu uzyskania produktów o po-
żądanych właściwościach, literatura chemiczna za-
leca prowadzenie polimeryzacji w obecności du-
żych ilości metanolu (Naujoks — Walker, „Form-
aldehyde”, str. 127), a krystalizacji w tempera-
turze 25—40°C w obecności fazy stałej (polioksy-
metylenów) dodanej w ilości 0,25 — 0,75 w sto-
sunku do ilości formaldehydu w roztworze (patrz
francuski opis patentowy nr 1253 275). Znane jest
prowadzenie krystalizacji w wyższej temperaturze
na przykład 60—70°C (patrz amerykański opis pa-
tentowy nr 2694 076).

W opisie patentowym nr 49560 podany jest spo-
sób stabilizowania wodnych roztworów formalde-
hydu za pomocą guanaminy, benzoguanaminy lub
ich pochodnych o ogólnym wzorze przedstawio-
nym na rysunku, w którym R₁ oznacza atom wo-
doru, alkil, aryl, aryl częściowo lub całkowicie
uwodorniony, aryl podstawiony w pozycji orto rod-
nikiem guanaminowym, grupę alkiloarylową, gru-
pę alkiloaminową, albo grupy aminoalkenylowe
podstawione lub niepodstawione, a R₂ i R₃, różniące
się lub nieróżniące się między sobą, oznaczają gru-
py hydroksylowe, grupy aryłowe uwodornione lub
podstawione w pierścieniu benzenowym lub grupy
— NR'R'', gdzie R' i R'' różnią się między sobą
lub nie i oznaczają atomy wodoru, grupy aryłowe,
alkilowe lub alkilenowe ewentualnie podstawione
grupami hydroksylowymi.

Stwierdzono, że można wytworzyć paraformaldehyd, osiągając wysoką wydajność, wolny od pastowatych produktów, rozpuszczalny w wodzie, jeżeli jako wyjściowy roztwór formaldehydu zastosuje się roztwór stabilizowany sposobem opisanym w opisie patentowym nr 49 560.

Paraformaldehyd taki można wytworzyć bądź w postaci krystalicznego proszku, bądź w postaci płatków łatwych w użyciu i transporcie. Z chemicznego i fizyko-chemicznego punktu widzenia obie te postaci są identyczne. Jedyna różnica polega na makroskopowych fizycznych formach związków — płatki są bowiem stałym agregatem krystalicznym.

W dalszym ciągu opisu przez „paraformaldehyd” lub „produkt” rozumie się obie postaci, o ile nie zaznaczono inaczej.

Paraformaldehyd wytworzony z roztworów formaldehydu zawierających powyższe stabilizatory jest całkowicie rozpuszczalny w wodzie natychmiast po wytworzeniu (zawartość formaldehydu powyżej 86%), jak również po dłuższym, co najmniej kilkumiesięcznym, przechowywaniu w temperaturze pokojowej, a nawet po wysuszeniu (zawartość formaldehydu powyżej 96%). Właściwość ta pozostaje w związku ze stosunkowo niskim ciężarem cząsteczkowym (przeciętny stopień polimeryzacji = 15—70), określonym na podstawie ilości końcowych grup hydroksylowych powstających w obecności wyżej wymienionych stabilizatorów.

Działają one jako regulatory ciężaru cząsteczkowego zmniejszając kinetykę wzrostu łańcucha. Przy zastosowaniu benzoguanaminy, prawdopodobnie co najmniej cztery łańcuchy polioksymetylenowe wzrastają na cząsteczce benzoguanaminy; analogiczny wzrost stwierdzono przy użyciu innych wymienionych wyżej stabilizatorów zawierających grupy aminowe.

Przeprowadzane doświadczenia wykazały, że duża część łańcuchów polioksymetylenowych zawiera chemicznie związaną benzoguanaminę. Stwierdzono to przez modyfikację w widmie w podczerwieni oraz na podstawie danych o rozpuszczalności benzoguanaminy i jej metylołowych pochodnych i na podstawie faktu, że po oczyszczeniu i przekrystalizowaniu stężenie grup benzoguanaminowych w paraformaldehydach nie zmienia się.

Po odwirowaniu papki otrzymuje się paraformaldehyd w postaci krystalicznego proszku oraz roztwór macierzysty zawierający 36% wagowych formaldehydu.

Ponadto stwierdzono nieoczekiwanie, że roztwór macierzysty jest trwały, nawet po przechowywaniu go w niskiej temperaturze (na przykład -10°C przez kilka dni). Zależy to od działania stabilizatorów zastosowanych przy wytwarzaniu paraformaldehydu, które pozostają w minimalnych stosunkach (0,05 — 0,5%) w roztworze macierzystym, upodabniając go w ten sposób do stabilizowanych roztworów formaldehydu zawierających powyższe stabilizatory.

Należy dodać, że w celu uzyskania podobnej trwałości w niskich temperaturach przy użyciu metanolu, zwykły roztwór formaldehydu powinien

zawierać 7 — 14% metanolu (patrz na przykład biuletyn techniczny „Celanese stabilized formaldehyde”).

Paraformaldehyd z wodnych roztworów formaldehydu przy użyciu powyższych stabilizatorów wytwarza się przez stabilizację roztworów formaldehydu, mających stanowić produkt wyjściowy (do 65% wagowych) z zastosowaniem benzoguanaminy lub innego stabilizatora spośród wspomnianych powyżej w ilości 0,01 do 5% wagowo. W razie potrzeby roztwory formaldehydu stężą się pod zmniejszonym ciśnieniem do uzyskania zawartości CH_2O wyższej niż 45%. Te same wyniki osiąga się przeprowadzając najpierw stężanie, a dopiero potem dodając stabilizatory. Następnie stężony roztwór formaldehydu alkalizuje się przez dodanie 30% roztworu NaOH do uzyskania wartości pH w granicach 8 — 10, po czym alkaliczny roztwór formaldehydu o 45% zawartości CH_2O ochładza się powoli i krystalizuje podczas mieszania w temperaturze 10 — 40°C , korzystnie około 20°C . Roztwór utrzymuje się w stadium krystalizacji w ciągu 30 minut do 20 godzin lub nawet dłużej w zależności od zastosowanej temperatury. Wytworzoną papkę odsąca się w wirówce w celu zredukowania do minimum, korzystnie poniżej 20% pozostałej wody w kryształkach. Papkę lub odwirowane kryształki zadaje się rozcieńczonymi roztworami słabych kwasów organicznych w celu zobojętnienia nadmiaru NaOH. Wyosobniony w wirówce roztwór macierzysty traktuje się żywicą kationitową w celu usunięcia zawartości NaOH.

W przypadku wytwarzania paraformaldehydu w postaci płatków, stabilizowany roztwór formaldehydu stężą się pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystnie 50 — 200 mm Hg do uzyskania co najmniej 86% wagowych formaldehydu, po czym alkalizuje się przez dodanie 30% roztworu NaOH do uzyskania wartości pH w granicach 8 — 10 i roztwór ochładza na oziębionej powierzchni metalu (oziębionej wodą lub innymi środkami) przez różny okres czasu, korzystnie w czasie 1 — 3 minut. Grubość warstwy produktu korzystnie wynosi 0,5 — 2 mm. Powierzchnię ochładzającą może stanowić bęben obrotowy, taśma metalowa przesuwająca się z różną prędkością lub inne urządzenie ochładzające. Następnie ochłodzony produkt zeskrobuje się i płatkuje przy pomocy odpowiednich noży.

Wyżej opisany sposób można prowadzić metodą ciągłą, półciągłą lub okresową, przy czym otrzymuje się paraformaldehyd w postaci miążkiego krystalicznego proszku lub płatków, wolny od produktów pastowatych, dający się łatwo całkowicie rozpuścić w wodzie w temperaturze powyżej 50°C , o wyjątkowo niskim, liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym łańcuchów polioksymetylenowych, określonym na podstawie ilości końcowych grup hydroksylowych (450 — 2100) oraz o zawartości formaldehydu ponad 75%, korzystnie wyższej niż 86%. Zarówno krystaliczny proszek jak i płatki, wysuszone aż do uzyskania zawartości niechemicz-

nie związanej wody niższej niż 1 — 2% (zawartość $\text{CH}_2\text{O} > 96\%$), są łatwo rozpuszczalne.

Z paraformaldehydu wytworzonego sposobem według wynalazku w postaci krystalicznej lub w postaci płatków i zawierającego małą ilość stabilizatora w ilości 0,1 — 0,5%, sporządza się wodny 5 roztwór formaldehydu. Można go również zastosować do sporządzania alkoholowych roztworów formaldehydu używanych przy wytwarzaniu produktów, w których pożądana jest niewielka zawartość 10 wody (lakiery, apretura itp.).

Przy zastosowaniu metanolu sporządza się roztwór o składzie 55% formaldehydu, 33% metanolu i do 100% wody, zaś przy zastosowaniu butanolu 15 sporządza się roztwór składający się z 40% formaldehydu 51% butanolu i do 100% wody.

W celu uzyskania kompozycji o ustalonym składzie procentowym, rozpuszcza się paraformaldehyd w ciepłym alkoholu przy alkalicznym $\text{pH} = 9-10$, w razie potrzeby z dodatkiem wody. Uzyskane 20 w ten sposób roztwory alkoholowe pozostają przezroczyste i wolne od jakiegokolwiek osadu przez długi okres czasu, jeśli przechowuje się je w temperaturze około 20°C.

Stołość właściwości paraformaldehydu wytworzonego sposobem według wynalazku kontrolowano przez oznaczenie w nim zawartości formaldehydu, określenie średniego stopnia polimeryzacji i rozpuszczalność w wodzie. Zawartość formaldehydu 30 oznacza się metodą siarczynową na rozpuszczonym kryształach. Po odwirowaniu kryształów wykazuje zawsze zawartość formaldehydu powyżej 80%. Zawartość formaldehydu w wymytych kryształach określa się przy pomocy analizy jodometrycznej według 35

Oznaczenia średniego stopnia polimeryzacji na podstawie zawartości formaldehydu dokonuje się według Staudingera (str. 227 cytowanej pracy) biorąc pod uwagę, poza obecnością chemicznie związanej wody, obecność związanej benzoguanaminy, wykazaną przy spektrofotometrycznym badaniu w nadfiolecie.

Oznaczenia zawartości końcowych grup hydroksylowych dokonuje się na podstawie badania absorpcji w podczerwieni w paśmie 2,92 mikronów przypisywanej grupie CH_2OH , mierzonej na zawieszonych kryształkach w oleju parafinowym. Nieoczekiwanie duża rozpuszczalność w wodzie produktu wytworzonego sposobem według wynalazku wykazana jest w tablicy, w której dla porównania podaje się również wartości uzyskane przy badaniu próbek handlowego paraformaldehydu. Jako próbki porównawcze zastosowano „Forestale paraformaldehyd” (oznaczony PF.F. suchy produkt zawierający ponad 93% CH_2O , wytwarzany przez Società Chimica Forestali) oraz „Synthite paraformaldehyd” (oznaczony PF.S., zawierający około 80% CH_2O , wytwarzany przez Synthite Ltd).

Liczby odnoszą się do roztworów uzyskanych przez dodanie 20 części wagowych produktu do 100 części odjonizowanej wody przy obojętnym pH , bez roztworów buforowych.

Rozpuszczalność próbek jest praktycznie całkowita. W 20%-owym roztworze produktu w normalnej postaci, przy obojętnym pH w temperaturze 50°C nie pozostaje w równowadze więcej niż 0,5% nierozpuszczalnego osadu w stosunku do produktu.

Na fig. 1 podano rozpuszczalność różnych próbek paraformaldehydu w odjonizowanej wodzie w

Tablica I

Próbka	Średni stopień polimeryzacji	Procent rozpuszczonej frakcji					
		50°C		60°C		80°C	
		30'	60'	30'	60'	30'	60'
1	50	88	98	92	99	98	
4	30	90	98	95	99	99	
12	20	94	99	97	99	99	
30	25 — 30	95	99	99	99	99	
PF.S	160 — 180	38	57	56	90	około	65
PF.F	40	6	10	n.d.	n.d.	33	

metody Romijn stosowanej już przez Staudingera (H. Staudinger — Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, 1932, 1 wyd., str. 264). Średni stopień polimeryzacji określa się na podstawie zawartości końcowych grup hydroksylowych, oznaczonej spektrografią w podczerwieni lub na podstawie chemicznego miana formaldehydu. Oznaczeń tych dokonuje się na paraformaldehydzie odwodnionym przez wymycie acetonem.

temperaturze 50°C zawierającej 15% wagowych paraformaldehydu. Czas w minutach podano na osi odciętych, a procent nierozpuszczonego paraformaldehydu na osi rzędnych w skali logarytmicznej (w czasie zerowym procent nierozpuszczonego paraformaldehydu wynosi 100%).

Próbki paraformaldehydu oznaczone PF.F i PF.S są produktami handlowymi opisanymi przy tablicy I, a próbki oznaczone PF.1 i PF.12 są próbkami

wodny roztwór formaldehydu, trwały nawet w niskich temperaturach, dzięki obecności czterowodorobenzoguanaminy.

Przykład IX. 36%-owy roztwór formaldehydu zawierający 0,12% beznoguanaminy stęża się w wyparce wielostopniowej do uzyskania stężenia 85% wagowych formaldehydu. Stężenie prowadzi się pod ciśnieniem 100 mm Hg. Następnie do uzyskanego roztworu dodaje się 0,02%-ego NaOH o pH = 9 w temperaturze 90°C, po czym całość ochładza się przez 100—120 sekund na powierzchni metalu ochłodzonej wodą.

Otrzymuje się produkt o grubości 1 mm, który krystalizuje szybko stając się kruchym i dąży do oderwania się od powierzchni ochładzanej. Następnie płatkuje się produkt odpowiednimi nożami. Wytworzone płatki zawierają około 10% wody; mogą one być stosowane w tym stanie lub wysuszone znanymi sposobami. Są łatwe w użyciu i transporcie oraz wykazują maksymalną rozpuszczalność — 93% produktu rozpuszcza się w wodzie o temperaturze 50°C w ciągu 30 minut, zaś 100% w ciągu 1 godziny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnego w wodzie paraformaldehydu przez stężenie i następne oziębianie alkalicznego roztworu formaldehydu, **znamienny tym**, że stężaniu i oziębianiu poddaje

się roztwór formaldehydu, **stabilizowany w znany sposób 0,01—5% wagowymi, korzystnie 0,05—2% wagowymi stabilizatora o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R₁ oznacza atom wodoru, alkil, aryl, częściowo lub całkowicie uwodorniony aryl, aryl podstawiony w pozycji orto rodnikiem guanaminowym, grupę alkiloarylową, grupę alkiloaminową, albo grupy aminoalkenylowe podstawione lub niepodstawione, R₂ i R₃ różniące się lub nieróżniące się między sobą oznaczają grupy hydroksylowe, grupy aryłowe uwodornione albo podstawione w pierścieniu benzenowym lub grupy -NR'R'', w których R' i R'' różniące się lub nieróżniące między sobą oznaczają atomy wodoru albo grupy aryłowe, alkilowe lub alkilenowe ewentualnie podstawione grupami hydroksylowymi.**

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stabilizowany roztwór formaldehydu stęża się do uzyskania co najmniej 80% zawartości CH₂O, doprowadza do pH=8—10 w temperaturze 80—100°C, a następnie wprowadza na ochłodzoną powierzchnię metalu, na przykład na bęben metalowy chłodzony wodą lub innym środkiem w ciągu 1—5 minut, po czym wytworzoną warstwę stałego paraformaldehydu zeskrobuje się z powierzchni metalu i formuje w płatki przy pomocy odpowiednich środków.



