



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 232 744** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 47/04, 45/84, 69/54, 67/343**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001101477/04, 01.06.1999
(24) Дата начала действия патента: 01.06.1999
(30) Приоритет: 05.06.1998 GB 9812083.5
(43) Дата публикации заявки: 20.01.2003
(46) Дата публикации: 20.07.2004
(56) Ссылки: US 1948069 A, 20.02.1934. SU 431154 A, 22.11.1974. SU 583115 A, 13.12.1977. US 3174912 A, 23.03.1965. US 4040913 A, 09.08.1977. GB 1301533 A, 06.06.1969. FR 2409975 A1, 22.06.197. GB 1428277 A, 17.03.1976. Огородников С.К. и др. Азеотропные смеси. Справочник. - Л.: Химия, 1971, с.62 и 63, №975-1005, с.69, №1171-1182, с.70, №1183-1206, с.76 и 77, №1377-1385, с.84, №1599-1602. Огородников С.К. Формальдегид. - Л.: Химия, 1984, с.95. Химическая энциклопедия. - М.: Большая Российская энциклопедия, 1995, т.4, с.380, колонка 752.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.01.2001
(86) Заявка РСТ: GB 99/01724 (01.06.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 99/64387 (16.12.1999)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Е.В.Томской

(72) Изобретатель: ПАРТЕН Уилльям Дэвид (GB)
(73) Патентообладатель: ЛУСАЙТ ИНТЕРНЕЙШНЛ Ю КЕЙ ЛИМИТЕД (GB)
(74) Патентный поверенный: Томская Елена Владимировна

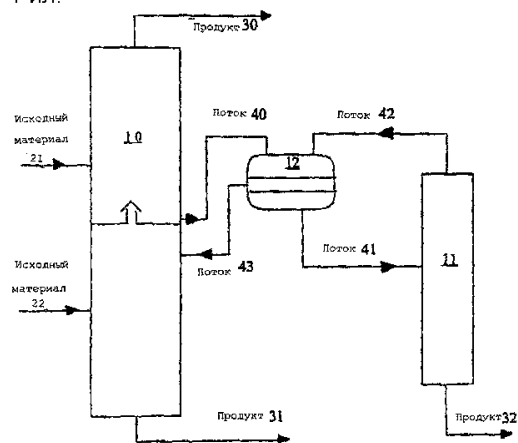
(54) СПОСОБ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

(57) Изобретение относится к усовершенствованному способу обезвоживания раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и метанол, включающему перегонку указанного раствора формальдегида в присутствии захватывающего воду соединения с получением формальдегид содержащего продукта, содержащего значительно меньше воды, чем указанный исходный раствор, причем используют раствор формальдегида, содержащий метанол при молярном отношении метанола к формальдегиду 0,3-1,5:1, с получением формальдегид

содержащего продукта в виде комплекса с метанолом. Изобретение относится также к способу получения метилметакрилата реакцией формальдегида с метилпропионатом в присутствии метанола и подходящего катализатора, причем используют формальдегид в виде формальдегид содержащего продукта с метанолом, полученного перегонкой раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и метанол при молярном отношении метанола к формальдегиду 0,3-1,5:1, в присутствии метилпропионата, причем комплекс формальдегидсодержащего продукта с метанолом содержит значительно

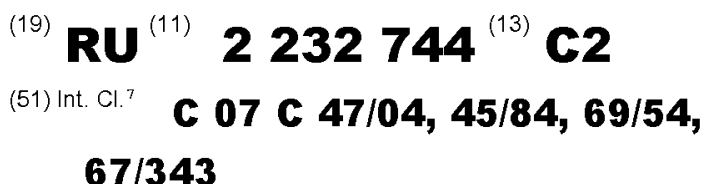
меньше воды, чем указанный раствор формальдегида; а также относится к содержащему формальдегид продукту в виде комплекса с метанолом, полученному перегонкой раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и метанол при молярном отношении метанола к формальдегиду 0,3-1,5:1, в присутствии захватывающего воду соединения, при этом исходный раствор формальдегида имеет более высокую концентрацию воды, чем указанный содержащий формальдегид продукт. Способ позволяет получить формальдегидное сырье, подходящее для производства метилметакрилата, содержащее меньшее количество воды по сравнению с исходным содержащим формальдегид раствором. 3 с. и 10 з.п. ф-лы,

1 ил.



RU 2 2 3 2 7 4 4 C 2

RU 2 2 3 2 7 4 4 C 2

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(72) Inventor: **PARTEN Uill'jam Dehvid (GB)**
(73) Proprietor: **LUSAJT INTERNEJShNL Ju KEJ LIMITED (GB)**
(74) Representative: **Tomskaia Elena Vladimirovna**

(54) DEHYDRATION PROCESS

(57) Abstract:

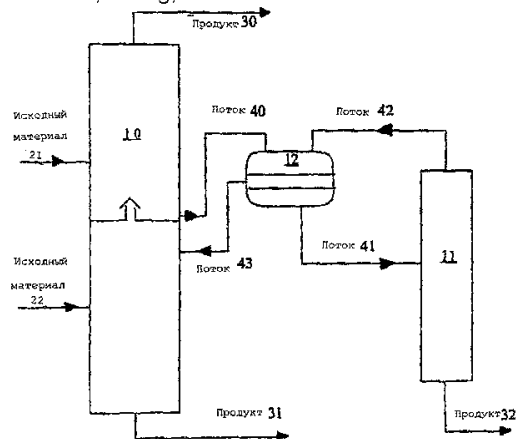
FIELD: industrial organic synthesis.

SUBSTANCE: invention relates to improved process for dehydration of formaldehyde solution containing formaldehyde, water, and methanol, which process comprises indicated formaldehyde solution in presence of water-scavenging to give formaldehyde-containing product with much lower water level than in initial solution. More particularly, methanol/formaldehyde molar ratio in initial formaldehyde solution is (0.3-1.5):1 and product contains formaldehyde in the form of its complex with methanol. Invention also relates to methylmethacrylate production process via reaction of formaldehyde with methyl propionate in presence of methanol and appropriate catalyst, formaldehyde being used in the form of formaldehyde-containing product with methanol obtained by distillation of formaldehyde solution containing formaldehyde, water, and methanol at methanol/formaldehyde molar ratio (0.3-1.5):1 in presence of methyl propionate, complex, formaldehyde-containing product with methanol having water level

much lower than indicated formaldehyde solution. Invention further relates to above-defined formaldehyde-containing product in the form of complex with methanol obtained by distillation of formaldehyde solution in presence of water-scavenging compound.

EFFECT: enabled preparation of formaldehyde raw material for production of methylmethacrylate with reduced water level.

13 cl, 1 dwg, 2 ex



RU 2232744 C2

RU 2 2 3 2 7 4 4 C 2

Данное изобретение относится к способу удаления воды из растворов, содержащих формальдегид, для получения формальдегида.

Формальдегид является товарным химикатом, который обычно производят и транспортируют в виде растворов формалина. Растворы формалина содержат обычно между 30 и 60% формальдегида, остальное в растворе представлено главным образом водой обычно с небольшим наличием метанола. Формальдегид присутствует преимущественно в виде комплексов с водой или метанолом в форме гликолей или гемиформалей. Существуют описанные в патентной литературе способы дегидратации растворов формальдегида с целью получения сухого потока мономерного формальдегида. Например, патент США 4962235 описывает очистку смеси формальдегида, воды и метанола путем перегонки в присутствии полиалкиленоксида так, что пар формальдегида получают с верха колонны, а полиалкиленоксид, воду и метанол отводят со дна колонны.

NL-A-6814946 описывает способ извлечения формальдегида из водных потоков формальдегида путем контактирования потока с C_5-C_{10} алифатическим спиртом, который взаимодействует с формальдегидом с образованием гемиформала, который может быть отделен от воды и впоследствии снова подвергнут диссоциации до спиртового и формальдегидного компонентов.

US-A-3174912 описывает способ удаления воды и окрашенных органических примесей из разбавленной водной формальдегидной смеси путем перегонки в присутствии ацетона. Смешанный поток, содержащий ацетон и формальдегид и небольшое количество воды, отводят с верха колонны и разделяют путем частичной конденсации на поток, содержащий относительно небольшое количество формальдегида в ацетоне, и поток, содержащий большее количество формальдегида в ацетоне.

Однако желательно избежать введения дополнительных химических соединений в процесс, который требует очищенного формальдегида, потому что дополнительное соединение может быть потребовано удалять из процесса на последующей стадии.

Одним из процессов, в которых используют формальдегид, является производство метилметакрилата путем реакции метилпропионата с формальдегидом в присутствии метанола. Использование формальдегида в виде легко доступного раствора формалина приносит воду в реакцию, которая может оказывать вредное воздействие на применяемый катализатор и является подходящей для промотирования реакций гидролиза реагента метилпропионата и продукта метилметакрилата. Вода образуется как побочный продукт реакции синтеза метакрилата, и поэтому желательно уменьшить до минимума количество воды, которую вводят в зону реакции с сырьем, так, чтобы содержание воды в реакторе обеспечивать настолько низким, насколько возможно. Способы производства метилметакрилата, в которых пропионовую кислоту или ее сложный метиловый эфир подвергают реакции с формальдегидом или

метилалем в присутствии метанола, раскрыты в US-3535371, US-4336403, GB-A-1107234, JP-A-63002951. Однако в этих ссылках не раскрыто как готовить исходные материалы, особенно формальдегид, для необходимой реакции.

Патент США 4040913 раскрывает применение захватывающих воду соединений, таких как бензол, толуол или метилизобутил-кетон, и FR-A-2409975 раскрывает применение насыщенных C_4-C_6 углеводородов. GB-A-1301533 раскрывает применение алканолов, являющихся C_3-C_6 соединениями, но алканола не применяют в качестве захватывающих воду соединений.

Поэтому цель изобретения - обеспечить способ получения формальдегидного исходного продукта из содержащего формальдегид раствора.

Другая цель изобретения - обеспечить способ обработки содержащего формальдегид раствора, чтобы получить формальдегидное сырье, подходящее для использования в процессе производства метилметакрилата, которое содержит уменьшенное количество воды по сравнению с исходным содержащим формальдегид раствором.

Согласно изобретению способ отделения содержащего формальдегид продукта от раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и метанол, где указанный содержащий формальдегид продукт содержит значительно меньше воды, чем указанный раствор формальдегида, включает перегонку указанного раствора формальдегида в присутствии захватывающего воду соединения.

Захватывающее воду соединение выбирают так, чтобы оно было способно растворять воду, формальдегид, метанол и соединения гемиформала, образованные путем реакции формальдегида с метанолом. Захватывающим воду соединением предпочтительно является насыщенная или ненасыщенная карбоновая кислота или сложный эфир или карбонильное соединение, которое по существу является нереакционноспособным по отношению к формальдегиду в условиях перегонки, а также способно захватывать воду, предпочтительно путем образования минимально кипящей азеотропной смеси с водой. Предпочтительно захватывающее воду соединение образует гетерогенную минимально кипящую азеотропную смесь с водой. К подходящим соединениям относятся C_4-C_8 алкановые кислоты и их низшие алкиловые C_1-C_6 сложные эфиры и кетоны, имеющие по меньшей мере 4 атома углерода, такие как диэтилкетон. Особенно предпочтительными соединениями являются сложные эфиры, и метилпропионат и метилметакрилат найдены особенно полезными в некоторых процессах. Очень предпочтительно использовать соединение, которое предназначено для введения в процесс, в котором предполагается использовать обезвоженный формальдегидный продукт.

Одним особенно предпочтительным соединением для использования в обезвоживании раствора формалина для получения формальдегида, подходящего для использования в процессе для

осуществления реакции формальдегида с метилпропионатом в присутствии метанола, является метилпропионат. В одной предпочтительной форме изобретения предложен способ отделения содержащего формальдегид продукта от раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и необязательно метанол, где указанный содержащий формальдегид продукт содержит значительно меньше воды, чем указанный раствор формалина, который включает перегонку указанного раствора формальдегида в присутствии метилпропионата.

Согласно второму аспекту изобретения предложен способ получения метилметакрилата путем реакции формальдегида с метилпропионатом в присутствии метанола и подходящего катализатора, где указанный формальдегид получают из раствора формальдегида посредством перегонки указанного раствора формальдегида в присутствии метилпропионата. Подходящими катализаторами являются известные в технике, и они включают в себя катализаторы из диоксида кремния, имеющие сайты щелочного металла.

Способ этого аспекта изобретения является выгодным тем, что формальдегидный исходный материал извлекают в виде комплекса с метанолом в потоке, обогащенном метилпропионатом, и воду удаляют из процесса по существу без органических примесей. Объединение способа получения формальдегида данного изобретения с процессом получения метилметакрилата, как описано, имеет дополнительное преимущество в том, что общая энергетическая потребность объединенного процесса может быть снижена по сравнению с другими способами обезвоживания формальдегида.

Хотя найдено, что способ данного изобретения является особенно подходящим для обеспечения формальдегидного исходного материала для последующей реакции получения метилметакрилата, изобретение не ограничивается получением формальдегида для такого процесса и может быть подходящим для получения обезвоженного формальдегида для других применений.

Раствор формальдегида является предпочтительно стандартным формалином, который обычно содержит воду и формальдегид приблизительно в равных долях, обычно с небольшим количеством метанола. По меньшей мере некоторое количество формальдегида обычно присутствует в виде различных аддуктов вода-формальдегид или метанол-формальдегид. Обычно термин "формальдегид" будет использоваться здесь по отношению ко всему формальдегиду, присутствует ли он как свободный формальдегид или в виде таких аддуктов. Состав растворов формалина может изменяться, и способ изобретения может быть осуществлен с различными составами формалина.

Предпочтительно, чтобы раствор формальдегида был предварительно смешан с метанолом перед процессом перегонки. Смеси метанола с формалином

предпочтительно позволяют достигнуть состояния равновесия, с тем чтобы промотировать образование частиц аддукта метанол-формальдегид, например предоставляя смеси достаточное время для достижения состояния равновесия или путем перемешивания или доведения температуры смеси. Предпочтительно используют подходящее количество метанола, чтобы обеспечить молярное отношение метанола к формальдегиду 0,3-1,5:1, более предпочтительно 0,5-1,2:1, особенно 0,8-1,1:1. Метанол может быть предоставлен в виде смеси с метилпропионатом, например, чтобы сделать пригодным для использования рецикловый метанол процесса перегонки или сопутствующего процесса или стадии процесса.

Количество захватывающего воду соединения, вводимого в перегонку, превышает количество, необходимое для образования азеотропной смеси с водой и предпочтительно также с некоторым количеством присутствующего метанола, так что вода в смеси является более летучей, чем аддукты формальдегида. Метилпропионат образует азеотропную смесь с водой, содержащую 92% метилпропионата и 8% воды. Азеотроп метилметакрилат/вода содержит около 14% воды (по массе), и азеотроп диэтилкетон/вода содержит около 84% диэтилкетона (по массе). Предпочтительно отношение захватывающего воду соединения к формальдегиду в основании колонны находится в пределах 5:1 - 20:1, например около 10:1 по массе. Однако, когда захватывающее воду соединение подвергают дефлегмации, количество, подаваемое в колонну, может быть доведено, как необходимо.

Большую часть воды удаляют в виде смеси с захватывающим воду соединением. Поток, содержащий большую часть воды, может быть обычно удален из процесса перегонки как жидкий побочный поток, например, с помощью отводной тарелки или подобного устройства в подходящем месте колонны. Подходящее место для отвода такого побочного потока может быть определено известными в технике методами с учетом состава жидкой фазы, проходящей через колонну. Метилпропионат и вода образуют гетерогенный азеотроп, содержащий 92% метилпропионата мас./мас. Эта азеотропная смесь может быть разделена в аппарате для декантации и полученная таким образом органическая фаза, которая содержит в основном метилпропионат, может быть возвращена с флегмой в процесс перегонки. Водная фаза, полученная из аппарата для декантации, может быть далее обработана во второй перегонной установке, предпочтительно при повышенной температуре, чтобы получить водный поток, который значительно освобожден от метанола, формальдегида и метилпропионата. Верхние погонны со второй перегонной установки могут быть возвращены назад в главную колонну или в аппарат для декантации или на предварительную обработку раствора формальдегида, если она имеется.

Большую часть формальдегида отбирают как кубовый продукт в виде смеси с захватывающим воду соединением. Эта

смесь может быть использована непосредственно, если требуется, для дальнейшей реакции, в которой используют оба соединения вместе, например в синтезе метилметакрилата.

Содержащая формальдегид смесь содержит значительно меньше воды, чем раствор формальдегида, подаваемый в процесс. Например, в обычном процессе согласно изобретению, в котором используют метилпропионат в качестве захватывающего воду соединения, раствор формалина, содержащий формальдегид и воду при массовом отношении приблизительно 1:1, можно получить поток обезвоженного формальдегида, содержащий формальдегид и воду при массовом отношении около 10:1.

Способ данного изобретения предпочтительно осуществляют таким образом, что очищенный формальдегидный продукт может быть использован в дальнейшем процессе, для которого он необходим. Предпочтительно способ данного изобретения объединяют с таким дополнительным процессом, так что очищенный формальдегидный продукт подают непосредственно в этот дополнительный процесс. Когда формальдегидный продукт из способа данного изобретения предназначают для использования в качестве исходного материала вместе с захватывающим воду соединением в дальнейшем процессе, например для производства метилметакрилата из формальдегида и метилпропионата, когда метилпропионат используют в качестве захватывающего воду соединения, тогда способ данного изобретения и получение метилпропионата могут быть выгодно осуществлены в непосредственной близости к дальнейшему процессу или объединены с ним.

В предпочтительном устройстве метилпропионат получают путем процесса, который обеспечивает источник метилпропионата, смешанного с метанолом и, необязательно, водой. Эта смесь может быть подана на перегонку данного изобретения, чтобы извлечь формальдегид из раствора формалина. При таком пути можно избежать отделения метилпропионата от процесса, в котором его получают. Когда используемый исходный материал содержит метанол, как описано, азеотропная смесь метилпропионата и метанола, не образовавшая комплексов с формальдегидом, может быть отведена с верха перегонной колонны. Эта смесь может быть возвращена в цикл или отведена для хранения, или направлена в дальнейший процесс.

Когда формальдегид из способа изобретения предназначают для того, чтобы он реагировал с метилпропионатом и метанолом, чтобы получить метилметакрилат, тогда способ данного изобретения особенно удобен, особенно если его используют в сочетании с процессом получения метилпропионата, как описано выше. Так, во втором предпочтительном устройстве обезвоженную формальдегидную смесь с метилпропионатом, непосредственно или после промежуточной обработки, используют в таком метилметакрилатном процессе. Подобным образом поток метилпропионата и метанола, который может быть получен в

процессе получения метилпропионата и использован в данном изобретении, может быть также использован для получения метилметакрилата в объединенном процессе.

Одно воплощение изобретения будет теперь дополнительно описано путем только примера со ссылкой на чертеж, который является схематической диаграммой процесса.

Раствор формалина смешивают с метанолом и вводят в перегонную колонну 10 как исходный материал 22. Перегонная установка 10 содержит приспособление отводной тарелки для отведения некоторого количества или всей жидкости в местоположении выше подачи исходного материала 22. Выше отводной тарелки впускают дополнительный исходный материал 21, который содержит метанол, воду и метилпропионат, который может быть получен из предыдущего процесса. Побочный поток 40, который может представлять собой весь жидкий поток в колонне и фазу, отделенную в аппарате для декантации 12, удаляют с отводной тарелки. Органическую фазу возвращают в колонну ниже отводной тарелки как поток 43, в то время как водную фазу в виде потока 41 пропускают в колонну 11 для дальнейшей переработки. Колонну 10 обычно эксплуатируют так, что большая часть формальдегида выходит со дна колонны в виде комплекса с метанолом как поток 31, свободный метанол отбирают с верха колонны в виде его азеотропа с метилпропионатом как поток 30, в то время как воду удаляют посредством побочного потока и системы декантации.

Колонну 11 эксплуатируют, чтобы подавать отбираемые с верха формальдегид, метанол и метилпропионат в поток 42 с некоторым количеством воды. Этого наилучшим образом достигают при повышенных давлениях обычно между 3 и 20 бар. Кубовым продуктом является поток 32 чистой воды, которая может быть либо повторно использована в процессе, либо удалена. Поток 42 показан как возвращаемый в аппарат для декантации 12, но он может быть возвращен непосредственно в колонну 11 или смешан с потоком 22 и, следовательно, возвращен в колонну 10.

Пример 1

Формалин, состоящий из 28,5% формальдегида, 30,7% метанола и 40,8% воды по массе, смешивают с метилпропионатом, так что метилпропионат представляет 43,5% от массы смеси. Смесь выдерживают в течение нескольких часов, чтобы она пришла в состояние равновесия, и затем подают со скоростью 150 мл/ч на тарелку 15 колонны Oldershaw из 40 тарелок, пронумерованных снизу вверх. Колонна оборудована охлаждаемым водой конденсатором и аппаратом для декантации. Чистый метилпропионат добавляют в аппарат для декантации со скоростью 360 мл/ч. Органическую фазу из аппарата для декантации используют для орошения колонны, в то время как водную фазу собирают и анализируют.

90% поданного формальдегида извлекают в потоке, отбираемом со дна колонны, и 95% поданной воды извлекают в водном потоке, отбираемом с верха. Отбираемый со дна поток содержит формальдегид и воду в

соотношении 1:0,076, тогда как исходный формалин имеет отношение формальдегида к воде 1:1,4.

Пример 2

В примере осуществления способа изобретения на непрерывной основе формалин, состоящий из 55% воды, 35% формальдегида и 10% метанола, смешивают с азеотропной смесью метилпропионата и метанола, получая в результате смесь, содержащую по массе 20% метилпропионата, 23% метанола, 35% воды и 22% формальдегида.

Смеси дают отстояться в течение по меньшей мере 12 часов, чтобы позволить аддуктам формальдегида прийти в состояние равновесия. Затем смесь подают со скоростью 18 мл в час на ступень 30 (считая от донной ступени) колонны Oldershaw из 100 ступеней. Второй исходный материал, содержащий 86% метилпропионата, 9% метанола, 3% воды и 2% формальдегида, подают на ступень 80 колонны со скоростью 162 мл в час. Побочный поток, содержащий весь жидкий поток колонны, отбирают со ступени 60 и подают в охлаждаемый водой аппарат для декантации, где происходит разделение фаз. Органическую фазу возвращают в колонну как орошение и водную фазу удаляют.

После непрерывной работы колонны в течение 12 часов все продукты, собранные из верхнего и донного потоков колонны, анализируют. Головной продукт из колонны является азеотропной смесью метанола и метилпропионата. Кубовый продукт из колонны содержит приблизительно 0,3% воды, 4,75% формальдегида с остальным количеством метилпропионата. Таким образом, массовое отношение воды к формальдегиду снижено от 1,57:1 в растворе формалина до 0,06:1 в продуктовом потоке со дна колонны.

Формула изобретения:

1. Способ обезвоживания раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и метанол, включающий перегонку указанного раствора формальдегида в присутствии захватывающего воду соединения с получением формальдегидсодержащего продукта, содержащего значительно меньше воды, чем указанный исходный раствор, отличающийся тем, что используют раствор формальдегида, содержащий метанол при молярном отношении метанола к формальдегиду 0,3-1,5:1, с получением формальдегидсодержащего продукта в виде комплекса с метанолом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что раствор формальдегида предварительно смешивают с некоторым количеством метанола перед процессом перегонки так, что молярное отношение метанола к формальдегиду находится в пределах 0,3-1,5:1.

3. Способ по любому из предшествующих

пунктов, отличающийся тем, что захватывающее воду соединение выбирают из группы, состоящей из насыщенной или ненасыщенной карбоновой кислоты, сложного эфира или карбонильного соединения.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что захватывающее воду соединение представляет собой метилпропионат или метилметакрилат.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что отношение захватывающего воду соединения к формальдегиду в основании колонны находится в пределах 5:1-20:1 по массе.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что жидкий побочный поток, содержащий большую часть воды, содержавшейся в указанном растворе формальдегида, отводят из процесса перегонки.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полученный формальдегидсодержащий продукт используют в способе получения метилметакрилата.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что метанол используют в виде смеси с метилпропионатом.

9. Способ получения метилметакрилата реакцией формальдегида с метилпропионатом в присутствии метанола и подходящего катализатора, отличающийся тем, что используют формальдегид в виде формальдегидсодержащего продукта с метанолом, полученного перегонкой раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и метанол при молярном отношении метанола к формальдегиду 0,3-1,5:1, в присутствии метилпропионата, причем комплекс формальдегидсодержащего продукта с метанолом содержит значительно меньше воды, чем указанный раствор формальдегида.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что метанол используют в виде смеси с метилпропионатом.

11. Содержащий формальдегид продукт в виде комплекса с метанолом, полученный перегонкой раствора формальдегида, содержащего формальдегид, воду и метанол при молярном отношении метанола к формальдегиду 0,3-1,5:1, в присутствии захватывающего воду соединения, при этом исходный раствор формальдегида имеет более высокую концентрацию воды, чем указанный содержащий формальдегид продукт.

12. Содержащий формальдегид продукт по п.11, отличающийся тем, что захватывающее воду соединение, выбирают из группы, состоящей из насыщенной или ненасыщенной карбоновой кислоты, сложного эфира или карбонильного соединения.

13. Содержащий формальдегид продукт по п.12, отличающийся тем, что захватывающее воду соединение представляет собой метилпропионат или метилметакрилат.