

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Ed. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY

67 950

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.VII.1968 (P. 128 349)

Pierwszeństwo: 28.VII.1967 Włochy

Opublikowano: 10.VII.1973

Kl. 12o,7/01

MKP C07c 47/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Angelo de Micheli, Giuseppe Gregori, Ibrahim Dakli

Właściciel patentu: Montecatini Edison S. p. A., Mediolan (Włochy)

Sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu ewentualnie zawierających metanol lub inne podobne dodatki, w których nie następuje w szerokim zakresie temperatur wytrącanie się paraformaldehydu.

Znanych jest wiele sposobów umożliwiających otrzymywanie stabilizowanych wodnych roztworów formaldehydu, w których nie następuje wytrącanie się paraformaldehydu w temperaturach znacznie niższych od tych, które są stosowane do przechowywania niestabilizowanych roztworów formaldehydu.

Sposób zastrzeżony belgijskim patentem nr 623 697 polega na dodaniu do wodnego roztworu formaldehydu benzoguanaminy w ilościach od 0,01—5% wagowych względem roztworu formaldehydu.

Stwierdzono, że szczególnie wysoką aktywność jako stabilizatory roztworów formaldehydu w porównaniu z benzoguanaminą wykazują pochodne benzoguanaminy o ogólnym wzorze 1, w którym rodnik R jest podstawiony w pozycji meta albo para albo w obydwu położeniach pierścienia benzenowego i oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, zawierający od 1—7 atomów węgla, rodnik alkoksylowy, rodnik aryłowy lub skondensowany, nienasycony rodnik aryłowy, taki jak np. betanaftoguanamina. Pozwala to na ich zastosowanie w sposobie według wynalazku

2

i to w ilościach znacznie mniejszych, niż ilości benzoguanaminy używane w znanych sposobach w celu stabilizacji roztworów formaldehydu. Pochodne benzoguanaminy, zgodnie ze sposobem według wynalazku mogą być również stosowane w postaci pochodnych metylolowych, ich kondensatów z aldehydami lub w postaci soli organicznych i nieorganicznych.

Jak stwierdzono w związkach o wzorze 1 jedynie położenie rodnika R w pozycji meta lub para w pierścieniu benzenowym benzoguanaminy zwiększa aktywność tych związków jako stabilizatorów wodnych roztworów formaldehydu. W przypadku bowiem gdy rodnik R występuje w pozycji orto pierścienia benzenowego benzoguanaminy nie obserwuje się wzrostu tej aktywności. Stwierdzono również, że wśród produktów zawierających skondensowane pierścienie aromatyczne typu naftoguanaminy, jedynie beta-naftoguanamina wykazuje wysoką efektywność w zakresie stabilizacji wodnych roztworów formaldehydu, podczas gdy aktywność alfa-naftoguanaminy jest prawie taka sama jak benzoguanaminy.

Ilości stosowanego stabilizatora mogą być zawarte od 0,001—1% wagowego w stosunku do stabilizowanego roztworu formaldehydu.

Sposobem według wynalazku stabilizację roztworów formaldehydu prowadzi się w szerokim zakresie temperatury 30°C—100°C, korzystnie 40°—70°C, w czasie od 30 minut do 10 godzin i przy

wartości pH 2,5—6, korzystnie 3—5. Czas stabilizacji jest odwrotnie proporcjonalny do zastosowanej temperatury. Stabilność roztworów formaldehydu wzrasta w tym samym czasie przy wzroście temperatury stabilizacji, lub przy przedłużeniu czasu przy niezmienniej temperaturze stabilizacji.

Stabilizacja roztworu formaldehydu może być przeprowadzona wprost w urządzeniu do produkcji formaldehydu bez potrzeby stosowania dodatkowej aparatury.

Sposób według wynalazku jest zilustrowany kilkoma przykładami nie ograniczającymi jednak jego zakresu. Podano również kilka porównawczych przykładów wykazujących, że wodne roztwory formaldehydu stabilizowane pochodnymi benzoguanaminy zawierającymi rodniki R w pozycji orto pierścienia benzenowego mają stabilność podobną do tej, jaką wykazują roztwory stabilizowane benzoguanaminą. W poniższych przykładach stabilność wodnych roztworów formaldehydu została wyrażona jako czas w dniach, podczas których roztwory nie wykazywały obecności paraformaldehydu, a stężenia roztworów i stabilizatora wyrażono w procentach wagowych.

Przykłady I—XII. Do dwunastu próbek 36% wodnego roztworu formaldehydu o wartości pH = 3,5 dodano dwanaście różnych pochodnych benzoguanaminy w ilości 0,05%. Każdą próbkę poddano następnie reakcji mieszając w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C. Pod koniec reakcji próbki ochłodzono i przechowywano w trzech różnych temperaturach: —15°C, —10°, 0°C. W tablicy 1 podano stabilność tych roztworów w porównaniu z roztworami stabilizowanymi w tych samych warunkach taką samą ilością benzoguanaminy.

Przykłady XIII—XV. Trzy próbki 40% roztworu wodnego formaldehydu o wartości pH 3,2 poddano działaniu 0,1% trzech różnych pochodnych benzoguanaminy. Każdą próbkę poddano reakcji mieszając przez 4 godziny w temperaturze 50°C, następnie ochłodzono i przechowywano w temperaturach —10° i 0°C. W tablicy 2 podano otrzymaną stabilność tych roztworów w porównaniu z roztworami stabilizowanymi w tych samych warunkach taką samą ilością benzoguanaminy.

Przykłady XVI—XVIII. Trzy próbki 45% roztworu wodnego formaldehydu o wartości pH 3,2 poddano działaniu 0,3% trzech różnych pochodnych benzoguanaminy. Każdą próbkę poddano reakcji mieszając w temperaturze 60°C przez 2 godziny, następnie ochłodzono i przechowywano w temperaturze 0°C. W tablicy 3 podano otrzymaną stabilność tych roztworów w porównaniu z roztworami stabilizowanymi takimi samymi ilościami benzoguanaminy.

Przykłady XIX—XXI. Trzy próbki 50% roztworu wodnego formaldehydu o wartości pH 3,0

poddano działaniu 0,5% trzech różnych pochodnych benzoguanaminy. Każdą próbkę poddano reakcji mieszając w temperaturze 70°C przez 1 godzinę, a następnie ochłodzono i przechowywano w temperaturze +15°C. W tablicy 4 podano stabilność tych roztworów w porównaniu z roztworami stabilizowanymi taką samą ilością benzoguanaminy i w tych samych warunkach.

Przykłady porównawcze XXII—XXIV. W celu porównania trzy próbki 36% roztworu formaldehydu o wartości pH 3,5 poddano działaniu 0,05% trzech różnych pochodnych benzoguanaminy wykazujących słabsze działanie stabilizujące. Roztwory poddano reakcji mieszając przez 4 godziny w temperaturze 50°C, następnie ochłodzono i przechowywano w temperaturze —10°C i 0°C.

W tablicy 5 podano stabilność tych roztworów w porównaniu ze stabilnością odpowiedniego roztworu formaldehydu poddanego działaniu takiej samej ilości benzoguanaminy w tych samych warunkach.

Tablica 1

Stabilność 36% wodnych roztworów formaldehydu poddanych działaniu 0,05% 12-stu różnych pochodnych benzoguanaminy, w których rodnik R pierścienia benzenowego znajduje się w pozycji meta lub para, a naftoguanamina jest beta-naftoguanaminą

Przykład	Rodzaj stabilizatora	Stabilność w dniach w temperaturze		
		—15°C	—10°C	0°C
—	benzoguanamina	<1	2	15
I	m-metylobenzoguanamina	2	15	>30
II	p-metylobenzoguanamina	1	10	30
III	m-etylobenzoguanamina	8	22	>30
IV	p-etylobenzoguanamina	4	15	>30
V	m-butylobenzoguanamina	13	30	>30
VI	p-butylobenzoguanamina	8	25	>30
VII	m-fenylobenzoguanamina	12	30	>30
VIII	p-fenylobenzoguanamina	5	20	>30
IX	p-izopropylbenzoguanamina	1	10	25
X	p-III-rzęd-butylobenzoguanamina	5	15	30
XI	m-acetobenzoguanamina	3	10	30
XII	beta-naftoguanamina	18	>30	30

Tablica 2

Stabilność 40% wodnych roztworów formaldehydu poddanych działaniu 0,1% trzech różnych pochodnych benzoguanaminy

Przykład	Rodzaj stabilizatora	Stabilność w dniach w temperaturze	
		-10°C	0°C
—	benzoguanamina	1	10
XIII	m-butylobenzoguanamina	12	>30
XIV	m-fenylobenzoguanamina	13	>30
XV	beta-naftoguanamina	15	>30

Tablica 3

Stabilność 45% wodnych roztworów formaldehydu poddanych działaniu 0,3% trzech różnych pochodnych benzoguanaminy

Przykład	Rodzaj stabilizatora	Stabilność w dniach w temperaturze 0°C
—	benzoguanamina	5
XVI	n-butylobenzoguanamina	>30
XVII	m-fenylobenzoguanamina	>30
XVIII	beta-naftoguanamina	>30

Tablica 4

Stabilność 50% wodnych roztworów formaldehydu poddanych działaniu 0,5% trzech różnych pochodnych benzoguanaminy

Przykład	Rodzaj stabilizatora	Stabilność w dniach w temperaturze 15°C
—	benzoguanamina	5
XIX	m-butylobenzoguanamina	>30
XX	m-fenylobenzoguanamina	>30
XXI	beta-naftoguanamina	>30

Tablica 5

Stabilność 36% wodnych roztworów formaldehydu poddanych działaniu trzech różnych pochodnych benzoguanaminy, w których rodnik R pierścienia benzenowego znajduje się w pozycji orto a naftoguanamina jest alfa-naftoguanaminą.

Przykład porównawczy	Rodzaj stabilizatora	Stabilność w dniach w temperaturze	
		-10°C	0°C
—	benzoguanamina	2	15
XXII	o-metylobenzoguanamina	2	15
XXIII	o-etylobenzoguanamina	2	20
XXIV	alfa-naftoguanamina	3	25

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu ewentualnie zawierających metanol lub inne podobne dodatki, w których nie następuje wytrącanie się paraformaldehydu **znamienny tym**, że do wodnego roztworu formaldehydu dodaje się stabilizatory zawierające pochodne benzoguanaminy o ogólnym wzorze 1, w którym R jest podstawiony w pozycji meta lub para albo w obydwu położeniach pierścienia benzenowego i oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, zawierający 1—7 atomów węgla, rodnik alkoksylowy, rodnik aryłowy lub skondensowany rodnik aryłowy typu beta-naftoguanaminy, przy czym pochodne te stosuje się ewentualnie w postaci pochodnych metylowych, ich produktów kondensacji z aldehydami lub w postaci soli organicznych i nieorganicznych.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stabilizatory stosuje się w ilości 0,001—1% wagowego w stosunku do stabilizowanego roztworu formaldehydu.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stabilizację przeprowadza się w temperaturze 30—100°C, najlepiej 40—70°C, w czasie od 30 minut do 10 godzin i przy wartości pH 2,5—6.