

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67935

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.VII.1968 (P 128 137)

Pierwszeństwo: 17.VII.1967 Włochy

Opublikowano: 25.I.1974

Kl. 12o,7/01

MKP C07c 47/04

UKD

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

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

Sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu, których stężenia są równe lub wyższe od 36% wagowych i które ewentualnie zawierają metanol. Stabilizacja ta ma na celu przeciwdziałanie wytrącaniu się paraformaldehydu przez dłuższy okres czasu i w niskich temperaturach.

Znane są różne sposoby stabilizacji wodnych roztworów formaldehydu w celu opóźnienia zjawiska wytrącania się paraformaldehydu o którym była mowa powyżej. Większa część tych sposobów polega na dodawaniu do roztworów formaldehydu określonych czynników stabilizujących.

Najważniejszymi znanymi związkami, które stosuje się w znanych sposobach są: a) metanol (Walcher „Formaldehyde” Reinhold 1964, p. 94—96); b) melamina (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2237092); c) mocznik i/lub jego pochodne (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2000152); d) pochodne otrzymywane z celulozy (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3137736); estry sorbitolu z kwasami tłuszczowymi (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3183271); amidy (brytyjski opis patentowy nr 101824); alkohol poliwinylowy (brytyjski opis patentowy nr 968762); e) pochodne guanaminy (belgijski opis patentowy nr nr 664 428, 663 830, 623 697).

Przy stosowaniu podanego w punkcie a) metanolu w celu uzyskania skutecznej stabilizacji trzeba użyć znacznych ilości metanolu (7—14% wagowych w stosunku do stabilizowanego roztworu for-

2

maldehydu), co powoduje znaczne koszty i wywołuje zwolnienie kinetyki kondensacji.

Związki podane w punkcie b) i c) nie powodują, jak metanol, zwolnienia kinetyki kondensacji, lecz muszą być używane w znacznych ilościach (melamina w ilości 2—10% wagowych, mocznik i/lub jego pochodne w ilości 5—10% wagowych w stosunku do roztworów stabilizowanych) i nie pozwalają na wielokierunkowe zastosowanie roztworów aldehydu mrówkowego. Ze względu na stosowanie stosunkowo dużych ilości wymienionych stabilizatorów, zastosowanie tak stabilizowanych wodnych roztworów formaldehydu jest ograniczone do ściśle określonych typów kondensacji w tym sensie, że roztwory stabilizowane za pomocą melaminy mogą być używane do otrzymywania żywic melaminowo-formaldehydowych, a roztwory stabilizowane za pomocą mocznika i/lub jego pochodnych mogą być używane do otrzymywania żywic mocznikowo-formaldehydowych.

Związki podane pod d) są używane w niewielkich ilościach (maksimum 0,1% wagowego w stosunku do stabilizowanych roztworów formaldehydu) i w związku z tym uzyskany w ten sposób roztwór formaldehydu może być użyty do każdego rodzaju syntezy. Jednak efekt stabilizacji jaki osiąga się za pomocą pochodnych otrzymanych z celulozy jest słaby, szczególnie przy przechowywaniu w niskich temperaturach.

Najbardziej wartościowe ze znanych stabilizato-

rów są pochodne guanaminy podane w punkcie e), ponieważ nawet przy niskich stężeniach (0,1—0,2% wagowych) zapewniają one wysoką stabilność roztworów aldehydu mrówkowego przy przechowywaniu w niskich temperaturach. Jednak pochodne guanaminy są przeważnie drogie i stosowanie ich zwiększa koszt procesu stabilizacji.

Stwierdzono, że wodne roztwory formaldehydu, których stężenia są równe lub wyższe od 36%, są stabilizowane bardziej skutecznie, jeżeli zamiast użycia samej melaminy lub przynajmniej jednej z pochodnych guanaminy zastosuje się mieszaninę tych dwóch związków.

Mieszaniny takie wykazują istotnie wyraźny efekt synergiczny w przypadku stabilizacji roztworów formaldehydu. Jest to tym bardziej nieoczekiwane, jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że takie synergiczne działanie nie występuje w przypadku stabilizowania roztworów formaldehydu za pomocą mieszanin samych pochodnych guanaminy.

Sposób według wynalazku w porównaniu ze znanymi sposobami pozwala na uzyskanie roztworów formaldehydu, które są bardziej stabilne w czasie przechowywania w temperaturze poniżej -15°C , przy czym ten sam rezultat osiąga się przy łącznym zastosowaniu znacznie mniejszych ilości melaminy (otrzymywanej w warunkach przemysłowych) i pochodnych guanaminy, niż potrzebnych ilości melaminy i guanaminy stosowanych oddzielnie. Stosowanie małych ilości stabilizatora umożliwia zastosowanie roztworów formaldehydowych w różnych dziedzinach techniki.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór formaldehydu zawierający ewentualnie metanol stabilizuje się mieszaniną synergiczną składającą się z melaminy lub jej pochodnych z metylolem oraz przynajmniej z jednej pochodnej guanaminy o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—20 atomów węgla, rodnik aryłowy, uwodorniony rodnik aryłowy, alkilowoaryłowy, aryłowy podstawiony alkilem lub fenylem, lub rodnik poliaryłowy albo jej pochodnej z metylolem. Zarówno melamina jak i podane powyżej guanaminy mogą być stosowane w postaci pochodnych metylołowych lub produktów kondensacji z aldehydami, lub w postaci soli organicznych i nieorganicznych. Ilość zastosowanego stabilizatora na 100 części wagowych wodnego roztworu stabilizowanego formaldehydu wynosi korzystnie 0,1%—1% wagowego melaminy i 0,001%—0,1% wagowego pochodnych guanaminy o wzorze 1.

Ze względu jednak na to, że mieszaniny melaminy i pochodnych guanaminy działają synergicznie w zakresie stabilizacji wodnych roztworów aldehydu mrówkowego, mogą być one stosowane w ilościach mniejszych lub większych od wartości podanych powyżej.

Stabilizację roztworów formaldehydu prowadzi się poddając reakcji synergiczną mieszaninę stabilizującą ze stabilizowanymi roztworami formaldehydu w szerokim zakresie temperatur, 30°C — 100°C , korzystnie 40°C — 70°C , w czasie 30 minut do 10 godzin, przy wartości pH równej 2,5—6,0 korzystnie 3,0—5,0, przy czym czas trwania stabilizacji jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury.

Stabilność roztworów formaldehydu wzrasta w pewnych granicach wraz ze wzrostem czasu stabilizacji przy danej temperaturze, a dla danego czasu stabilizacji wzrasta w pewnych granicach przy wzroście temperatury. Stabilizację roztworów formaldehydu można przeprowadzić prostym sposobem w urządzeniu służącym do produkcji formaldehydu, bez konieczności stosowania dodatkowego wyposażenia.

Poniższe przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku, bez ograniczenia jego zakresu. W przykładach tych wykazano między innymi, że wodne roztwory formaldehydu stabilizowane za pomocą poszczególnych stabilizatorów (melaminy lub pochodnych guanaminy) wykazują znacznie niższą stabilność niż roztwory stabilizowane za pomocą mieszanin synergicznych stosowanych w sposobie według wynalazku, a ponadto, że zastosowanie mieszanin pochodnych samej guanaminy nie wykazuje żadnych właściwości synergicznych w odniesieniu do stabilizacji wodnych roztworów formaldehydu (przykłady porównawcze XXI—XLVII).

Stabilność wodnych roztworów formaldehydu została określona za pomocą czasokresu (w godzinach lub dniach), w którym roztwory te nie zawierały jeszcze wytrąconego paraformaldehydu. Stężenia zarówno roztworów jak i stabilizatorów wyrażono w procentach wagowych.

Przykłady I—VI. Do sześciu próbek 36% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,5$ dodano 0,3% melaminy i 0,01% sześciu różnych pochodnych guanaminy. Każdą z próbek poddawano reakcji przez 4 godziny w temperaturze 50°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i przechowywano w trzech różnych temperaturach (-15°C , -10°C i 0°C). W tablicy 1 zestawiono uzyskane wartości stabilności.

Przykłady VII—XI. Do pięciu próbek 36% roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 4$ dodano mieszaninę składającą się z 0,3% melaminy i 0,01% pochodnych guanaminy. Każdą próbkę poddawano reakcji przez 6 godzin w temperaturze 40°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i przechowywano w temperaturze -15°C i -10°C . W tablicy 2 zestawiono uzyskane wartości stabilności.

Przykłady XII—XVII. Do sześciu próbek 36% roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,7$ dodano mieszaninę melaminy i lauroguanaminy w różnych ilościach. Każdą z próbek poddawano reakcji przez 2 godziny w temperaturze 60°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i przechowywano w dwóch różnych temperaturach. W tablicy 3 zestawiono uzyskane wartości stabilności.

Przykład XVIII. Do 40% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,2$ dodano 0,3% melaminy i 0,03% lauroguanaminy. Otrzymany w ten sposób roztwór poddano następnie reakcji przez 2 godziny, mieszając, a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i przechowywano w tempe-

raturze -10°C i 0°C . Stabilność próbki przechowywanej w temperaturze -10°C wynosiła 10 dni, natomiast próbki przechowywanej w temperaturze 0°C wynosiła 30 dni.

Przykład XIX. Do 45% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,0$ dodano 0,5% melaminy i 0,05% lauroguanaminy. Otrzymany w ten sposób roztwór poddawano następnie reakcji przez 2 godziny w temperaturze 60°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i przechowano w temperaturze 0°C i $+10^{\circ}\text{C}$. Stabilność próbki przechowywanej w temperaturze 0°C wynosiła 7 dni, natomiast stabilność próbki przechowywanej w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ wynosiła 30 dni.

Przykład XX. Do 50% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,0$ dodano 1% melaminy i 0,07% lauroguanaminy. Otrzymany w ten sposób roztwór poddawano następnie reakcji w temperaturze 70°C przez 1 godzinę mieszając. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę ochłodzono i przechowywano w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ i 15°C . Stabilność próbki przechowywanej w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ wynosiła 12 dni, natomiast stabilność próbki przechowywanej w temperaturze $+15^{\circ}\text{C}$ wynosiła 30 dni.

Przykłady porównawcze XXI—XXVII. W celu porównania z wynikami uzyskanymi w przykładach I—VI. Do siedmiu próbek 36% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,5$ dodano 0,3% melaminy lub 0,01% sześciu różnych pochodnych guanaminy. Każdą z próbek poddawano następnie reakcji przez 4 godziny w temperaturze 50°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i przechowywano w trzech różnych temperaturach -15°C , -10°C i 0°C . W tablicy 4 zestawiono uzyskane wartości stabilności.

Przykłady porównawcze XXVIII—XXXII. W celu porównania z wynikami podanymi w przykładach VII—XI. Do pięciu próbek 36% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 4$ dodano 0,01% pięciu różnych pochodnych guanaminy. Każdą z próbek poddawano następnie reakcji przez 6 godzin w temperaturze 40°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i przechowywano w temperaturze -15°C i -10°C . W tablicy 5 zestawiono uzyskane wartości stabilności.

Przykłady porównawcze XXXIII—XXXVIII. Do próbek 36% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,7$ dodano różne ilości melaminy lub różne ilości lauroguanaminy. Każdą z próbek poddawano reakcji przez 2 godziny w temperaturze 60°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się mieszaninę przechowywano w temperaturze -10°C i 0°C . W tablicy 6 zestawiono uzyskane wartości stabilizacji.

Przykłady porównawcze XXXIX—XL. Do dwóch próbek 40% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,2$ dodano 0,3% melaminy lub 0,03% lauroguanaminy. Uzyskane w ten sposób roz-

twory poddano następnie reakcji przez dwie godziny w temperaturze 60°C , a gdy reakcja zakończyła się, mieszaninę ochłodzono i następnie przechowywano w temperaturze -10°C i 0°C .

W tablicy 7 zestawiono uzyskane wartości stabilności.

Przykłady porównawcze XLI—XLII. Do dwóch próbek 45% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,0$ dodano 0,5% melaminy lub 0,05% lauroguanaminy. Uzyskane w ten sposób roztwory poddawano reakcji przez 2 godziny w temperaturze 60°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się próbki ochłodzono i następnie przechowywano w temperaturze 0°C i 10°C . W tablicy 8 zestawiono uzyskane wartości stabilności.

Przykłady porównawcze XLIII—XLIV. Do dwóch próbek 50% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,0$ dodano 1% melaminy lub 0,07% lauroguanaminy. Uzyskane w ten sposób roztwory poddawano następnie reakcji przez jedną godzinę w temperaturze 70°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się mieszaninę ochłodzono i następnie przechowywano w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ i $+15^{\circ}\text{C}$. W tablicy 9 zestawiono uzyskane wyniki stabilności.

Przykłady porównawcze XLV—XLVII. Do trzech próbek 36% wodnego roztworu formaldehydu o wartości $\text{pH} = 3,5$ dodano mieszaninę różnych pochodnych w tych samych warunkach co w sposobie według wynalazku. Każdą próbkę poddawano reakcji przez 4 godziny w temperaturze 50°C mieszając, a gdy reakcja zakończyła się mieszaninę ochłodzono i przechowywano w dwóch różnych temperaturach -10°C i 0°C . W tablicy 10 zestawiono uzyskane wartości stabilności 36% roztworów formaldehydu obrabianych w tych samych warunkach z poszczególnymi pochodnymi guanaminy nie zawierającymi domieszek innej pochodnej.

Tablica 1

Przykłady I—VI — Stabilność 36% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu 0,3% melaminy z równoczesnym dodatkiem 0,01% guanaminy

Przykład	Mieszanina zastosowanych stabilizatorów	Stabilność w dniach w temperaturze:		
		Rodzaj	-15°C	-10°C 0°C
I	Propioguana-mina-melamina		2	5 15
II	Kaproguanamina-melamina		3	8 20
III	Kapryloguanamina-melamina		5	12 30
IV	Kaprynoguanamina-melamina		7	30 >30
V	Lauroguanamina-melamina		12	>30 >30
VI	Benzoguanamina-melamina		5	10 30

Tablica 2

Przykłady VII—XI — Stabilność 36% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu mieszanin 0,3% melaminy i 0,01% pochodnych guanaminy.

Przykład	Mieszanina zastosowanych stabilizatorów	Stabilność w dniach w temperaturze:	
	Rodzaj	—15°C	—10°C
VII	Czterowodorobenzoguanamina-melamina	3	6
VIII	Fenylacetobenzoguanamina-melamina	3	8
IX	Meta-butylobenzoguanamina-melamina	8	20
X	Meta-fenylbenzoguanamina-melamina	10	30
XI	Beta-naftoguanamina-melamina	12	>30

Tablica 3

Przykłady XII—XVII — Stabilność 36% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu mieszanin lauroguanaminy z różnymi ilościami melaminy

Przykład	Mieszanina stabilizatorów		Stabilność w dniach w temperaturze:	
	Rodzaj	Ilość %	—10°C	0°C
XII	Lauroguanamina melamina	0,005 0,1	4	15
XIII	Lauroguanamina melamina	0,005 0,2	13	>30
XIV	Lauroguanamina melamina	0,005 0,3	15	>30
XV	Lauroguanamina melamina	0,001 0,2	5	20
XVI	Lauroguanamina melamina	0,002 0,2	8	30
XVII	Lauroguanamina melamina	0,003 0,2	10	>30

Tablica 4

Przykłady porównawcze XI—XXVII — Stabilność 36% wodnych roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu samej melaminy w ilości 0,3% lub samych pochodnych guanaminy w ilości 0,01%

Przykład porównawczy	Stabilizator		Stabilność w temperaturze:		
	Rodzaj	Ilość %	—15°C	—10°C	0°C
XXI	Melamina	0,3	10 godz.	1 dzień	8 dni
XXII	Propioguanamina	0,01	1 godz.	2 godz.	5 godz.
XXIII	Kaproguanamina	0,01	1 godz.	5 godz.	1 dzień
XXIV	Kapryloguanamina	0,01	2 godz.	5 godz.	2 dni
XXV	Kapryloguanamina	0,01	4 godz.	1 dzień	6 dni
XXVI	Lauroguanamina	0,01	1 dzień	2 dni	15 dni
XXVII	Benzo-guanamina	0,01	1 godz.	1 godz.	1 dzień

Tablica 5

Przykłady porównawcze XVIII—XXXII — Stabilność 36% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu kilku pochodnych guanaminy w ilości 0,01%

Przykłady porównawcze	Rodzaj stabilizatora	Stabilność w temperaturze:	
		—15°C	—10°C
XXVIII	Czterowodorobenzoguanamina	1 godz.	2 godz.
XXIX	Fenylacetoguanamina	1 godz.	2 godz.
XXX	Meta-butylobenzoguanamina	2 godz.	5 godz.
XXXI	Meta-fenylbenzoguanamina	2 godz.	6 godz.
XXXII	Beta-naftoguanamina	2 godz.	10 godz.

Tablica 6

Przykłady porównawcze XXXIII—XXXVIII — Stabilność 36% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu tylko samej melaminy lub tylko samej lauroguanaminy

Przykłady porównawcze	Stabilizator		Stabilność w temperaturze:	
	Rodzaj	Ilość %	—10°C	0°C
XXXIII	Melamina	0,1	5 godz.	3 dni
XXXIV	Melamina	0,2	16 godz.	5 dni
XXXV	Lauroguanamina	0,001	1 godz.	16 godz.
XXXVI	Lauroguanamina	0,002	2 godz.	1 dzień
XXXVII	Lauroguanamina	0,003	10 godz.	4 dni
XXXVIII	Lauroguanamina	0,005	1 dzień	7 dni

Tablica 7

Przykłady porównawcze XXXIX—XL — Stabilność 40% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu tylko samej melaminy w ilości 0,3% lub tylko samej lauroguanaminy w ilości 0,03%

Przykład porównawczy	Stabilizator		Stabilność w temperaturze:	
	Rodzaj	Ilość %	—10°C	0°C
XXXIX	Melamina	0,3	10 godz.	1 dzień
XL	Lauroguanamina	0,03	1 dzień	9 dni

Tablica 8

Przykłady porównawcze XLI—XLII — Stabilność 45% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu tylko samej melaminy w ilości 0,5% lub tylko samej lauroguanaminy w ilości 0,05%

Przykład porównawczy	Stabilizator		Stabilność w temperaturze:	
	Rodzaj	Ilość %	0°C	+10°C
XLI	Melamina	0,51	1 godz.	5 godz.
XLII	Lauroguanamina	0,05	16 godz.	6 dni

Tablica 9

Przykłady porównawcze XLIII—XLIV — Stabilność 50% roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu tylko samej melaminy w ilości 1% lub tylko samej lauroguanaminy w ilości 0,07%

Przykład porównawczy	Stabilizator		Stabilność w temperaturze:	
	Rodzaj	Ilość %	+10°C	+15°C
XLIII	Melamina	1	1 godz.	10 godz.
XLIV	Lauroguanamina	0,07	10 godz.	4 dni

Tablica 10

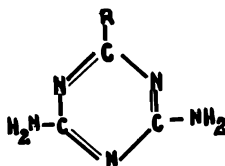
Przykłady porównawcze XLV—XLVII — Porównanie stabilności próbek 36% wodnych roztworów formaldehydu, które zostały poddane działaniu mieszanin guanaminy, w tych samych warunkach lecz przy użyciu poszczególnych guanamin, użytych w ilościach stosowanych w sposobie według wynalazku

Przykład porównawczy	Stabilizator		Stabilność w temperaturze:	
	Rodzaj	Ilość %	—10°C	0°C
XLV	Lauroguanamina	0,005	1 dzień	8 dni
	Benzoguanamina	0,01		
	Lauroguanamina	0,005	1 dzień	7 dni
	Benzoguanamina	0,01	10 godz.	1 dzień
XLVI	Lauroguanamina	0,005	1 dzień	8 dni
	Kapryloguanamina	0,01	1 dzień	8 dni
	Kapryloguanamina	0,01	15 godz.	2 dni
	Lauroguanidyna	0,005	1 dzień	11 dni
XLVII	Kaprynoguanidyna	0,01		
	Kaprynoguanamina	0,01	1 dzień	6 dni

Zastrzeżenie patentowe

Sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu ewentualnie zawierających metanol **znamienny tym**, że jako czynnik stabilizujący stosuje się synergiczną mieszaninę składającą się z melaminy lub jej pochodnych z metylolem i przynaj-

mniej z jednej pochodnej guanaminy o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, zawierający 1—20 atomów węgla, rodnik aryłowy, uwodorniony rodnik aryłowy, rodnik alkiloaryłowy, lub rodnik aryłowy podstawiony alkilem lub fenylem albo rodnik poliaryłowy, lub z jej pochodnej z metylolem.



Wzór 1