



Patent dodatkowy
do patentu

Kl 12o, 7/01

Zgłoszono: 13.X.1962 (P 99 835)

MKP C 07 c

Pierwszeństwo: 18.X.1961 dla zastrz. 3—6
15.V.1962 dla zastrz. 1 i 2
Włochy

UKD

Opublikowano: 10.VI.1965

Współtwórcy wynalazku: Istrahim Dakli, Nazareno Lupi, Marcello Morini
Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per 1, Industria Mine-
raria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizowania wod-
nych roztworów formaldehydu.

Wodne roztwory formaldehydu o stężeniu wyż-
szym od 30%-owego są trudne do przechowywania
w niskich temperaturach, gdyż wskutek powstawa-
nia polimerów formaldehydowych stają się mętne.
Metanol dodawany w ilości 7—14%-wagowych do
handlowych 37%-owych roztworów formaldehydu
działa jako inhibitor lub stabilizator, lecz uniemoż-
liwia stosowanie takiego roztworu do wytwarza-
nia żywic, ponieważ zwalnia kinetykę reakcji kon-
densacji. Stosowanie metanolu w ilościach niez-
będnych dla zahamowania polimeryzacji formal-
dehydu, jest szkodliwe z uwagi na jego toksycz-
ność.

Stwierdzono, że guanamina i niektóre jej po-
chodne są skutecznymi stabilizatorami handlowych
wodnych roztworów formaldehydu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizo-
wania wodnych roztworów formaldehydu za po-
mocą formoguanaminy lub jej pochodnych o wzor-
ze ogólnym 1, w którym A, B, C, D, E są takie
same lub różne i oznaczają niższe grupy alkilowe,
zawierające do 8 atomów węgla, wyższe grupy al-
kilowe o 9—20 atomów węgla, grupę fenylovą,
benzylową, fenyloetylovą, fenylopropylową, feny-
lobutylową, grupę fenylovą podstawioną niższą
lub wyższą grupą alkilową, grupę benzylową pod-
stawioną niższą lub wyższą grupą alkilową, grupę
fenyloetylovą-, fenylopropylową-, fenylobutylową-,

2
fenylooktylovą podstawioną niższą lub wyższą gru-
pą alkilową, grupę fenylovą-, fenyloetylovą-, fe-
nylooktylovą podstawioną niższą lub wyższą gru-
pą N-alkilową, grupę hydroksymetylovą, hydro-
ksypropylową, hydroksybutylową, hydrooktylovą,
orto — fenylovą i orto — naftalenową i odpo-
wiednio podstawioną grupą alkilową i fenylovą
i fenyloalkilową grupę orto — fenylovą i orto —
naftalenową oraz całkowicie lub częściowo utwo-
dornione grupy odpowiadające wyżej wymienio-
nym grupom.

Korzystnymi stabilizatorami są formoguanamina,
benzoguanamina, metylowe pochodne benzogua-
naminy i acetoguanamina, o wzorze 2, N-fenilo-
2,4 — dwuamino — 1, 3, 5 — triazyna, o wzorze 3,
fenyloacetoguanamina, o wzorze 4, tetrahydroben-
zoguanamina, o wzorze 5, metyloanilinopropiono-
guanamina, o wzorze 6, ftaloguanamina, o wzorze 7
oraz metylowe pochodne tych związków.

Wodne 30—50%-owe roztwory formaldehydowe
otrzymane sposobem według wynalazku są trwałe
w temperaturach od -20° do +60°C, można je
stosować we wszystkich przypadkach w jakich
znajdowały dotychczas zastosowanie niestabilizo-
wane roztwory wodne formaldehydu. Stabilizato-
ry stosuje się w ilościach 0,01—5 części wagowych
na 100 części roztworu. Ilość stabilizatora zależy
od stężenia formaldehydu w roztworze i może być
różna w zależności od okoliczności związanych
z przechowywaniem lub użyciem.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu stabilizatora do roztworu formaldehydu. Stabilizator można dodawać porcjami lub metodą ciągłą. Stabilizator można wprowadzać do roztworu formaldehydu znajdującego się w zbiornikach do przechowywania w trakcie ogrzewania i mieszania, lub w sposób ciągły do kolumny absorpcyjnej, w której pary formaldehydu absorbują się w wodzie lub w innym rozpuszczalniku, pożądanym ze względów przemysłowych.

Warunki operacyjne procesu stabilizowania mogą być różne, na przykład wartości P_H mogą wynosić 3–5, temperatury 20°–100°C, korzystnie 40°–70°C, czas reakcji od 10 minut do 10 godzin, przy czym zaznacza się, że podane parametry są parametrami korzystnymi, ponieważ praktycznie efektywna stabilizacja roztworów formaldehydu ma miejsce dla roztworów kwaśnych lub obojętnych. W roztworach alkalicznych stabilizowanie ma na celu również zmniejszenie szybkości polimeryzacji, która jak wiadomo w alkalicznych roztworach formaldehydu jest znacznie szybsza niż w roztworach kwaśnych lub obojętnych.

Pozostałe parametry jak stężenie stabilizowanego roztworu formaldehydu, jak też ilość stabilizatora mogą być różne. Wiadomo, że działanie stabilizujące jest funkcją ilości stabilizatora, przy czym z jednej strony im mniejsza ilość stabilizatora jest potrzebna dla uzyskania tego samego efektu stabilizującego, tym bardziej wydajny jest stabilizator, z drugiej zaś — czym większa jego ilość może być dodana bez ograniczenia możliwo-

lizatora zabezpieczenia w wysokim stopniu formaldehydu przed zmianami w badanych roztworach:

Handlowy roztwór zawierający 36% w wagowych formaldehydu i 14% metanolu w temperaturze -10°C jest trwały tylko w ciągu 4–6 dni. W różnych temperaturach przechowywania zdolność stabilizowania roztworów przez dłuższy czas można stwierdzić na podstawie obserwacji wyglądu roztworów i przez pomiar niektórych właściwości, takich jak ich lepkość, gęstość i wartość P_H . Roztwór uważa się za trwały tak długo, jak długo jest przezroczysty, wolny od osadu a wartość innych właściwości niewiele różni się od początkowych.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady, w których procenty są wagowe, o ile nie jest wyraźnie zaznaczone, że są inne.

Przykład I. 2000 g 36%-owego roztworu formaldehydu umieszczono w 3 litrowej kolbie zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Roztwór o wartości P_H wynoszącej około 3,5 mieszano i stopniowo ogrzewano do temperatury 50°C. Dodano 1,6 g krystalicznej benzoguanaminy i wyżej podane warunki utrzymywano w ciągu 2 godzin. Stabilizowany roztwór po zmierzeniu jego lepkości, gęstości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu.

36%-owy roztwór formaldehydu stabilizowano za pomocą 0,08% benzoguanaminy. Zmiany gęstości, lepkości i wartości P_H po przechowywaniu w temperaturze -10°C były następujące:

	Wygląd	Lepkość w temperaturze 20° C p s	Gęstość w temperaturze 20°C g/cm ³	Gęstość w temperaturze 20°C	Zawartość formaldehydu %
Roztwór formaldehydu na początku badania	przezroczysty	2,45	1,1050	3,7	35,9
Po przechowywaniu w ciągu 10 dni w temperaturze -10°C	przezroczysty	2,47	1,1054	3,7	37,8

ci stosowania roztworów stabilizowanych, tym bardziej dogodny jest stabilizator. Z tego względu korzystne jest zarówno stosowanie według wynalazku dużych jak i małych ilości stabilizatora.

Zależność między stężeniem formaldehydu, czasem stabilizowania, ilością stabilizatora, oraz między temperaturą składowania, czasem składowania i stężeniem stabilizatora przedstawiono w przykładzie XVIII.

Według wynalazku otrzymuje się wodne roztwory formaldehydowe, które w niskich temperaturach (około -10°C) są trwałe w ciągu wielu dni, a w wyższych temperaturach (około +50°C) w ciągu paru miesięcy. Temperaturę -10°C uważa się w testach na trwałość za „wzorcową niską temperaturę”. Testy przechowywania w niższych temperaturach były również przeprowadzane dla różnych okresów czasu i stwierdzono zdolność stabi-

W temperaturze -10°C roztwór pozostawał trwały w ciągu kilku dni, w wyższych temperaturach w ciągu kilku miesięcy.

Roztwór formaldehydu zawierający benzoguanaminę stosowano do wytwarzania żywic mocznikowo — formaldehydowej, melaminowo — formaldehydowej i fenolowo — formaldehydowej, z wynikami identycznymi z otrzymanymi przy stosowaniu niestabilizowanych roztworów formaldehydu.

Przykład II. Stosowano urządzenie i warunki operacyjne takie jak w przykładzie I. 43%-owy roztwór formaldehydu pobrano wprost z urządzenia produkcyjnego (można go ewentualnie otrzymać przez stężenie do 36%-owego roztworu). 2000 g tego 43%-owego roztworu ogrzewano do temperatury 70°C mieszając i utrzymując wartość P_H około 3,5. Dodano 6,0 g krystalicznej benzoguanaminy i wyżej podane warunki zachowywano

w ciągu 3 godzin. Stabilizowany roztwór usunięto z kolby, zmierzono jego lepkość, gęstość i wartość P_H , po czym umieszczono w termostacie w celu obserwowania jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze -10°C roztwór pozostawał trwały w ciągu kilku dni, a w wyższych temperaturach w ciągu kilku miesięcy. Roztwór korzystnie stosowano do wytwarzania żywic mocznikowo-, melaminowo-, i fenolowoformaldehydowych.

Przykład III. Warunki operacyjne z przykładu I zastosowano w skali przemysłowej.

30 ton 36%-owego roztworu formaldehydu pochodzącego wprost z urządzenia produkcyjnego wprowadzono do zbiornika o pojemności 35 m^3 za pomocą pompy. Roztwór o wartości $P_H = 3,5$ ogrzewano stopniowo do temperatury 50°C . Dodano 24 kg krystalicznej benzoguanaminy i wyżej wymienione warunki zachowywano w ciągu kilku godzin.

Otrzymany roztwór miał takie same właściwości i trwałość jak roztwór z przykładu II i zastosowano go do wytwarzania żywic mocznikowo-, melaminowo- i fenolowo-formaldehydowych bez zmieniania powszechnie stosowanych metod. Otrzymane produkty wykazywały analitycznie i praktycznie właściwości fizyczne identycznie takie same, jak żywice otrzymane z niestabilizowanych 36%-owych roztworów formaldehydu.

Przykład IV. Stabilizowanie wodnego roztworu formaldehydu prowadzono w skali przemysłowej przez wprowadzanie benzoguanaminy wprost do urządzenia do wytwarzania formaldehydu wraz z wodą, stosowaną w cyklu operacyjnym. Warunki operacyjne oraz ilość benzoguanaminy zachowywano taką samą jak w przykładzie III. Otrzymany stabilizowany roztwór był trwały w szerokim zakresie temperatur i mógł być stosowany bez ograniczenia do wytwarzania żywic mocznikowo-, melaminowo- i fenolowo-formaldehydowych. Próbką roztworu pozostawiona w temperaturze -10°C zachowywała niezmienny wygląd i początkowe właściwości w ciągu paru dni. W wyższych temperaturach (na przykład 50°C) roztwór nie zmieniał się w ciągu paru miesięcy. Żywice mocznikowo-, melaminowo- i fenolowo-formaldehydowe, otrzymane przy zastosowaniu stabilizowanego roztworu formaldehydu wykazywały analitycznie i praktycznie właściwości fizyczne i identyczne z właściwościami produktów otrzymywanych z niestabilizowanego roztworu formaldehydu.

Przykład V. 2000 g 36%-owego wodnego roztworu formaldehydu umieszczono w 3-litrowej kolbie, zaopatrzonej w mieszałkę termometr i chłodnicę zwrotną i ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania i wartość P_H wynosiła około 3,4. Dodano 2,65 g dwumetylobenzoguanaminy i poprzednie warunki zachowywano w ciągu około 16 godzin. Roztwór po zmierzeniu jego gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze -10°C roztwór był trwały w ciągu 12–15 dni, w wyższych temperaturach — w ciągu kilku miesięcy.

Przykład VI. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego wodnego roztworu formaldehydu o wartości P_H około 3,4, ogrzewano do temperatury 70°C podczas mieszania. Dodano 3,3 g czterometylobenzoguanaminy i poprzednie warunki utrzymywano w ciągu około 6 godzin. Roztwór po zmierzeniu lepkości, gęstości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu zbadania jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze -10°C roztwór był trwały w ciągu 10–15 dni, podczas gdy w temperaturach wyższych nie ulegał zmianom w ciągu kilku miesięcy.

Przykład VII. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego wodnego roztworu formaldehydu o wartości P_H około 3,4 ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania. Dodano 14 g krystalicznego benzoguanidu i poprzednie warunki utrzymano w ciągu około 16 godzin. Roztwór po zmierzeniu jego gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze -10°C roztwór był trwały w ciągu 6–8 dni, podczas gdy w wyższych temperaturach — w ciągu kilku miesięcy.

Przykład VIII. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego wodnego roztworu formaldehydu o wartości P_H około 3,4 ogrzewano do temperatury 60°C podczas mieszania. Dodano 2,30 g krystalicznej dwumetylobenzoguanaminy i utrzymywano poprzednie warunki w ciągu około 10 godzin. Roztwór umieszczono po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze -10°C roztwór był trwały w ciągu 8–10 dni, podczas gdy w wyższej temperaturze pozostawał trwały w ciągu kilku miesięcy.

Przykład IX. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego wodnego roztworu formaldehydu, o wartości P_H 3,3 ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania. Dodano 2,50 g krystalicznego siarczanu benzoguanaminy i poprzednie warunki utrzymywano w ciągu 16 godzin. Roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze -10°C roztwór był trwały w ciągu paru dni, w wyższych temperaturach w ciągu kilku miesięcy.

Przykład X. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego wodnego roztworu formaldehydu, o wartości P_H około 3,3 ogrzewano podczas mieszania do temperatury 50°C . Dodano 40,0 g krystalicznej acetoguanaminy i utrzymywano poprzednie warunki w ciągu około 6 godzin. Następnie, po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H roztwór umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze -10°C roztwór pozostawał trwały w ciągu 5–8 dni, podczas gdy w wyższych temperaturach — w ciągu kilku miesięcy.

Przykład XI. Stosowano urządzenie i warunki operacyjne takie jak w przykładzie I. 2000 g 36%-owego wodnego roztworu formaldehydu

o wartości P_H około 3,4 ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania. Dodano 40,0 g krystalicznej N — fenylo — 2,4 — dwamino — 1, 3, 5 — triazyny i poprzednie warunki operacyjne utrzymywano w ciągu około 10 godzin. Roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze —10°C roztwór był trwały w ciągu 5—6 dni, podczas gdy w wyższych temperaturach — w ciągu kilku miesięcy.

Przykład XII. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego roztworu wodnego formaldehydu o wartości P_H około 3,2, ogrzewano do temperatury 60°C podczas mieszania. Dodano 8,0 g krystalicznej fenyloacetoguanaminy i utrzymywano poprzednie warunki w ciągu 1 godziny. Roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze —10°C roztwór był trwały w ciągu kilku dni, podczas gdy w wyższych temperaturach wykazywał trwałość w ciągu kilku miesięcy.

Przykład XIII. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego roztworu formaldehydu o wartości P_H 3,2 ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania. Dodano 8,0 g tetrahydrobenzoguanaminy podnosząc wartość P_H do około 3,6. Warunki poprzednie utrzymywano w ciągu około 16 godzin, po czym roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze —10°C roztwór był trwały w ciągu 8—10 dni, podczas gdy w wyższych temperaturach — w ciągu kilku miesięcy.

Przykład XIV. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego roztworu formaldehydu o wartości P_H około 3,3 ogrzewano do temperatury 80°C podczas mieszania. Dodano 4,0 g krystalicznej metyloanilinopropionoguanaminy i warunki poprzednie utrzymywano w ciągu 30 minut, po czym roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie i oznaczono jego trwałość w odniesieniu do czasu. W temperaturze —10°C roztwór był trwały w ciągu 6—7 dni, podczas gdy w wyższych temperaturach wykazywał trwałość w ciągu kilku miesięcy.

Przykład XV. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego roztworu formaldehydu o wartości P_H około 3,4 ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania. Dodano 40,0 g krystalicznej ftaloguanaminy i utrzymywano poprzednie warunki w ciągu około 10 godzin, po czym roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu zbadania na trwałość w odniesieniu do czasu. W temperaturze —10°C roztwór był trwały w ciągu 4—5 dni, podczas gdy w wyższych temperaturach zachowywał trwałość w ciągu kilku miesięcy.

Przykład XVI. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego wod-

nego roztworu formaldehydu, o wartości P_H około 3,3 ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania. Dodano 10,4 g krystalicznej dwumetylofenyloacetoguanaminy i warunki poprzednie utrzymywano w ciągu 1 godziny. Roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie, w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze —10°C roztwór był trwały w ciągu kilku dni, a w wyższych temperaturach wykazywał trwałość w ciągu kilku miesięcy.

Przykład XVII. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. 2000 g 36%-owego roztworu formaldehydu o wartości P_H około 3,3 ogrzewano do temperatury 50°C podczas mieszania. Dodano 40,0 g krystalicznej formoguanaminy i uprzednio ustalone warunki utrzymywano w ciągu około 6 godzin, po czym roztwór po zmierzeniu gęstości, lepkości i wartości P_H umieszczono w termostacie w celu oznaczenia jego trwałości w odniesieniu do czasu. W temperaturze —10°C roztwór był trwały w ciągu 5—8 dni, podczas gdy w wyższych temperaturach wykazywał trwałość w ciągu wielu miesięcy.

Przykład XVIII. Do każdej z sześciu próbek, zawierających roztwór formaldehydu o innym stężeniu CH_2O to jest 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, i 60% i zawartości metanolu $\leq 1\%$ wprowadzono jako stabilizator benzoguanaminę w ilości odpowiednio 0,5 g; 1,0 g; 2,5 g, 10 g, 20 g i 25 g. Każdą próbkę utrzymywano w ciągu 2 godzin w temperaturze 55—60°C, aż do całkowitego rozpuszczenia benzoguanaminy.

Następnie roztwory ochłodzono do temperatury pokojowej (16—22°) i poddano obserwacji dla stwierdzenia czy nie ulegają zmętnieniu i czy nie tworzą się osady.

Wyniki zamieszczono w poniższej tablicy.

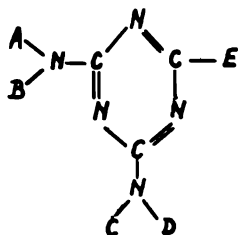
Formaldehyd % wagowy	Stężona benzoguanamina % wagowe roztworu	Trwałość w temperaturze 16—22°C dni	Wygląd
35	0,05	30	przezroczysty
40	0,10	30	"
45	0,25	30	"
50	1,00	15—30	lekko-mętny
55	2,00	24	" "
60	2,50	nietrwały	mętny

Zastrzeżenia patentowe

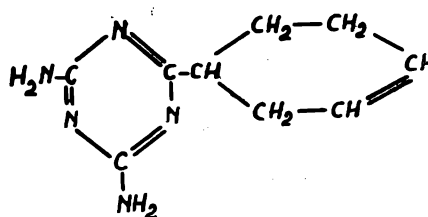
1. Sposób stabilizowania wodnych roztworów formaldehydu, znamienny tym, że jako stabilizator stosuje się formoguanaminę lub jej pochodną o wzorze 1, w którym A, B, C, D i E są takie same lub różne i oznaczają rodniki z grupy obejmującej niższe grupy alkilowe mające do 8 atomów węgla, wyższe grupy alkilowe mające 9—20 atomów węgla, grupy fenyłową, benzyłową, fenyloetyłową, fenylopropylową, fenylobutylową, niższym i wyższym alkilem podstawioną grupą fenyłową, niższym i wyższym

- alkilem podstawioną grupą benzyłową, fenyloetylową, fenylopropylową, fenylobutylową, fenyloalkilową, N—niższym alkilem i N—wyższym alkilem podstawioną i N-fenylem podstawioną grupę fenyłową, fenyloetylową, fenylooktylową i grupy hydroksymetylową, hydroksypropylową, hydroksybutylową, hydroksyoktylową i orto — fenyłową i orto — naftalenową i odpowiednio podstawione alkilem i fenylem i fenyloalkilem grupy orto — fenyłową i orto — naftalenową oraz całkowicie i częściowo uwodnione rodniki odpowiadające wyżej wymienionym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stabilizator stosuje się w ilości 0,01 — 5 części

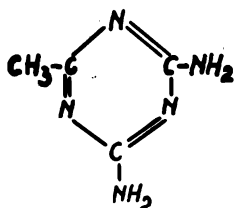
- wagowych na 100 części roztworu.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że proces prowadzi się w temperaturze 20°—100°C.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że proces prowadzi się w temperaturze 40—70°C.
5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że proces prowadzi się przy wartości $P_H = 3-5$.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że stabilizator wprowadza się do roztworu metodą ciągłą bezpośrednio do kolumny absorpcyjnej w procesie wytwarzania formaldehydu, w której aldehyd zostaje zaabsorbowany w wodzie lub w innym rozpuszczalniku, stosowanym w cyklu produkcyjnym.



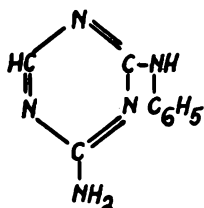
Wzór 1



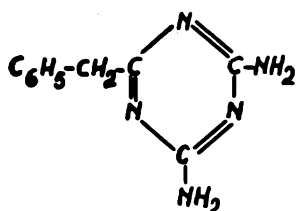
Wzór 5



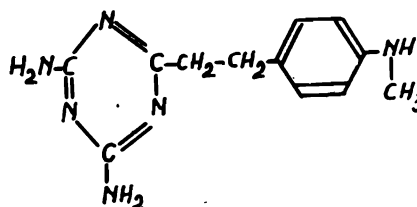
Wzór 2



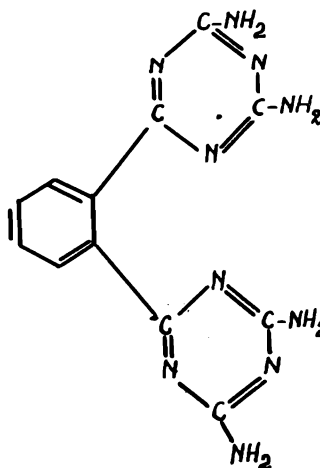
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 6



Wzór 7