



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101980900000135
Data Deposito	13/05/1980
Data Pubblicazione	13/11/1981

Priorità	P2919496.5
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	15-MAY-79

Titolo

NUOVE BISGUANAMMINE UTILI COME STABILIZZANTI PER SOLUZIONI DI FORMALDEIDE.
--

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

REPUBBLICA FEDERALE TEDESCA

(Stemma)

48659A/80

C E R T I F I C A T O.
- - -

La DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
vormals Roessler in 6000 Frankfurt ha depositato u-
na domanda di Brevetto avente per titolo:

"Nuove bisguanammine"

il 15 Maggio 1979 presso l'Ufficio Brevetti Tedesco.

Gli allegati sono una copia fedele ed
esatta dei documenti originali di questa domanda
di Brevetto.

La Domanda ha ottenuto nell'Ufficio Bre-
vetti Tedesco provvisoriamente i Simboli CO7D 251-18,
CO7C 47-04 e CO7C 45-24 della Classificazione Inter-
nazionale di Brevetti.

Monaco, il 25 Febbraio 1980

Il Presidente dell'Ufficio Brevetti Tedesco

In rappresentanza

f.to) Klose

(Sigillo)

Pratica Numero:

P 29 19 496.5

79144 FM

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT

VORMALS ROESSLER

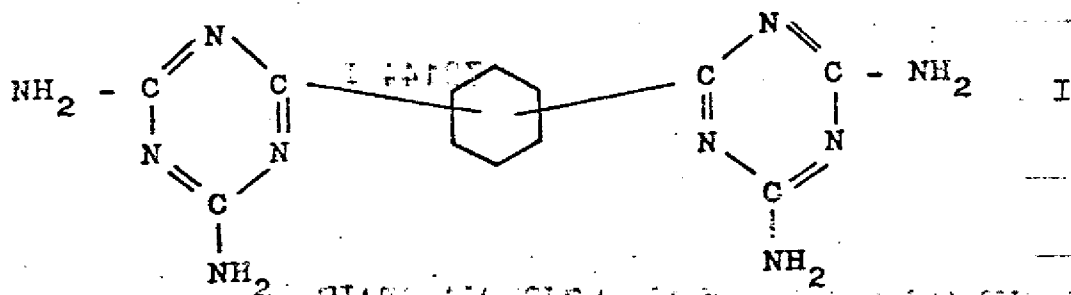
Frankfurt am Main, Weissfrauenstrasse 9

Nuove bisguanammine

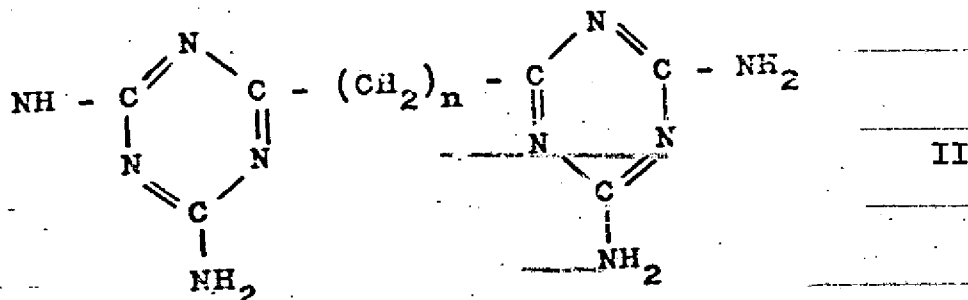
DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce
a nuove bisguanammine e al loro impiego per la sta-
bilizzazione di soluzioni di formaldeide.

Si conoscono già fenilen-bisguanamine della formula

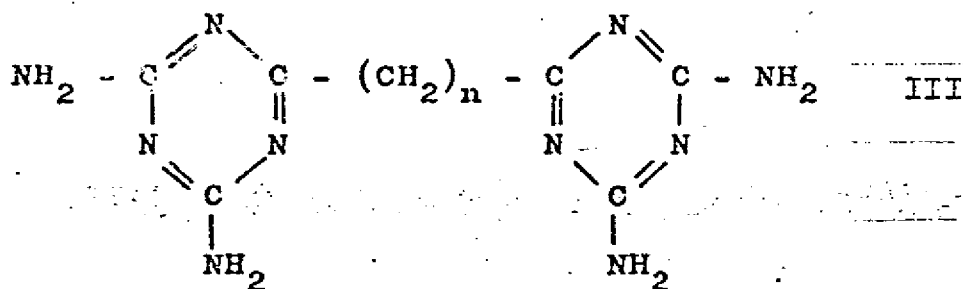


(DAS 2 358 856). Inoltre si conoscono alchilen-bis-guanamine, della formula:



in cui n rappresenta un numero da 1 a 8 (Chem. & Ind. 1968, 1947).

Sono state trovate ora alchilen-bisguanamine della formula:



in cui n rappresenta un numero da 10 a 20.

Le alchilen-bisguanamine della presente invenzione possono essere ottenute in maniera analoga

48659 A/80

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di Brevetto per Invenzione
avente per titolo:

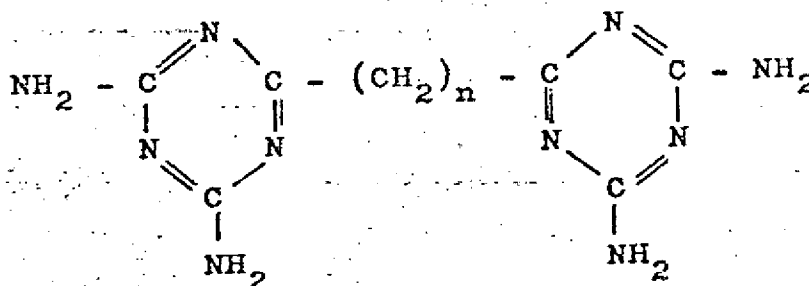
"Nuove bisguanamine utili come stabilizzanti per
soluzioni di formaldeide"

a nome della : DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT.



RIASSUNTO

Sono descritte nuove bisguanamine e la
loro preparazione. Corrispondono alla formula:

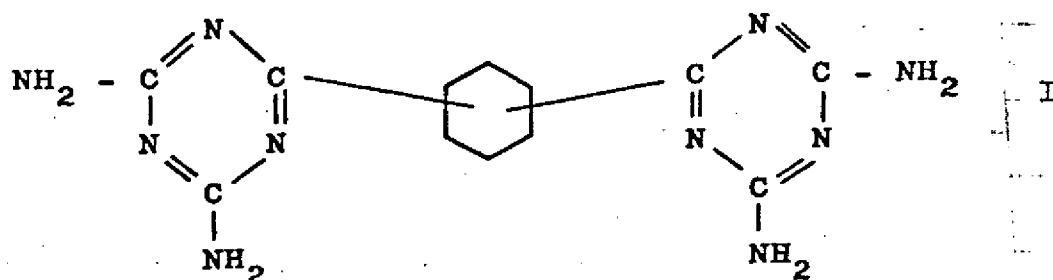


in cui n rappresenta un numero da 10 a 20. Queste
bisguanamine servono come stabilizzanti per solu-
zioni di formaldeide e in questa qualità hanno ido-
neità e azione eccellenti.

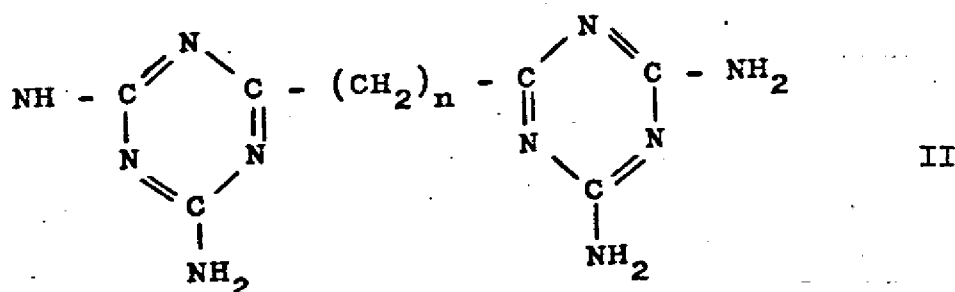
DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a
nuove bisguanamine e al loro impiego per la sta-
bilizzazione di soluzioni di formaldeide.

Si conoscono già fenilen-bisguanammine della formula

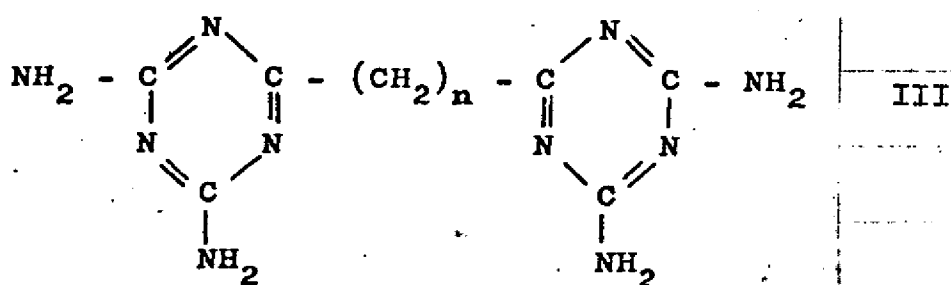


(DAS 2 358 856). Inoltre si conoscono alchilen-bis-guanammine della formula:



in cui n rappresenta un numero da 1 a 8 (Chem. & Ind. 1968, 1047).

Sono state trovate ora alchilen-bisguanamine della formula:



in cui n rappresenta un numero da 10 a 20.

Le alchilen-bisguanammine della presente invenzione possono essere ottenute in maniera analoga

a quella per le note alchilen-bisguanamine (II), per esempio mediante reazione dei corrispondenti dinitrili alifatici con diciandiamide in solventi polari, come dimetil-solfossido, corrispondente-mente al procedimento secondo Chem. Ind. 1968, 1047.

Per esempio per la produzione della dodecan-bisguanamina si parte dall'1,10-dicianodecano, per la produzione della esadecano-bisguanamina dall'1,14-dicianotetradecano e per la produzione della otta-decano-bisguanamina dall'1,16-dicianoesadecano.

Soluzioni acquose di formaldeide, in particolare soluzioni con tenori superiori al 30% in peso di formaldeide, diventano instabili quando nel magazzino si va al disotto di determinate temperature. Subentra intorbidamento dovuto a oligomeri di formaldeide ed infine precipitazione di paraformaldeide. Le soluzioni sono tanto più instabili quanto più alta la concentrazione di formaldeide e quanto più bassa la temperatura di magazzino. Secondo i dati della monografia "Formadehyde" di J.F. Walker, terza edizione, pagina 95, una soluzione di formaldeide al 30% rimane stabile fino a circa tre mesi quando è tenuta ad almeno 7°C. Per una soluzione al 37%, la temperatura minima necessaria corrisponde a 35°C, per una soluzione al 45% corrisponde

a quella per le note alchilen-bisguanamine (II), per esempio mediante reazione dei corrispondenti dinitrili alifatici con diciandiammide in solventi polari, come dimetil-solfossido, corrispondente-mente al procedimento secondo Chem. Ind. 1968, 1047.

Per esempio per la produzione della dodecan-bisguanamina si parte dall'1,10-dicianodecano, per la produzione della esadecano-bisguanamina dall'1,14-dicianotetradecano e per la produzione della otta-decano-bisguanamina dall'1,16-dicianoesadecano.

Soluzioni acquose di formaldeide, in particolare soluzioni con tenori superiori al 30% in peso di formaldeide, diventano instabili quando nel magazzinaggio si va al disotto di determinate temperature. Subentra intorbidamento dovuto a oligomeri di formaldeide ed infine precipitazione di paraformaldeide. Le soluzioni sono tanto più instabili quanto più alta la concentrazione di formaldeide e quanto più bassa la temperatura di magazzinaggio. Secondo i dati della monografia "Formadehyde" di J.F. Walker, terza edizione, pagina 95, una soluzione di formaldeide al 30% rimane stabile fino a circa tre mesi quando è tenuta ad almeno 7°C. Per una soluzione al 37%, la temperatura minima necessaria corrisponde a 35°C, per una soluzione al 45% corrisponde

a 55°C e per una soluzione al 50% corrisponde a 65°C. Un inconveniente nella applicazione di temperature elevate di magazzinaggio consiste tuttavia nel fatto che nelle soluzioni di formaldeide si forma acido formico in misura considerevole. Questo acido provoca corrosioni ed in particolare è d'ostacolo nell'impiego di soluzioni di formaldeide per reazioni di condensazione.

I valori precitati si riferiscono a soluzioni di formaldeide le quali contengono meno dello 1% in peso di metanolo come stabilizzante. Impiegando concentrazioni maggiori di metanolo, si possono realizzare uguali capacità di magazzinaggio a temperature più basse, ma occorrono concentrazioni di metanolo sproporzionatamente elevate. Per esempio, in una soluzione di formaldeide al 37% occorre per una temperatura di magazzinaggio di 21°C un tenore di metanolo del 7%, per una temperatura di magazzinaggio di 7°C un tenore del 10% e per una temperatura di magazzinaggio di 6°C un tenore di 12%. La aggiunta di metanolo rende tuttavia considerevolmente più costose le soluzioni di formaldeide, tanto più che il metanolo va generalmente perduto nello impiego delle soluzioni. Prescindendo da questo, la velocità di reazione viene ridotta dal metanolo nel caso di numerose reazioni di condensazione, per

a 55°C e per una soluzione al 50% corrisponde a 65°C. Un inconveniente nella applicazione di temperature elevate di magazzinaggio consiste tuttavia nel fatto che nelle soluzioni di formaldeide si forma acido formico in misura considerevole. Questo acido provoca corrosioni ed in particolare è d'ostacolo nell'impiego di soluzioni di formaldeide per reazioni di condensazione.



I valori precitati si riferiscono a soluzioni di formaldeide le quali contengono meno dello 1% in peso di metanolo come stabilizzante. Impiegando concentrazioni maggiori di metanolo, si possono realizzare uguali capacità di magazzinaggio a temperature più basse, ma occorrono concentrazioni di metanolo sproporzionatamente elevate. Per esempio, in una soluzione di formaldeide al 37% occorre per una temperatura di magazzinaggio di 21°C un tenore di metanolo del 7%, per una temperatura di magazzinaggio di 7°C un tenore del 10% e per una temperatura di magazzinaggio di 6°C un tenore di 12%. La aggiunta di metanolo rende tuttavia considerevolmente più costose le soluzioni di formaldeide, tanto più che il metanolo va generalmente perduto nello impiego delle soluzioni. Prescindendo da questo, la velocità di reazione viene ridotta dal metanolo nel caso di numerose reazioni di condensazione, per

esempio nella condensazione con melammina.

Oltre al metanolo si conoscono come stabilizzanti etanolo propanolo-(1) propanolo-(2) glicol, glicerina, urea, metilurea e dimetilurea, tiourea, dietil-tiourea, formammide, melammina, metilol-melammina ed acetossima (J.F. Walker, "Formaldehyde", terza edizione, pagina 95; brevetti degli Stati Uniti No. 2.022.243, 2.000.152 e 2.237.092). Queste sostanze devono tuttavia essere applicate, per poter essere efficaci, in concentrazioni di almeno il 2%.

Stabilizzanti che possono essere impiegati in basse concentrazioni sono per esempio etere, acetali di polialcoli come pentaeritrite, sorbite, glicol polietilenico, acidi grassi superiori esterificati con questi polialcoli, alcoli superiori come eptanolo, ottanolo, decanolo, idrochinone, alcool polivinilico, i suoi esteri ed acetali (brevetto degli Stati Uniti No. 3.183.271, brevetto inglese No. 1.129.507 e brevetto giapponese No. 303.396). Un inconveniente è rappresentato tuttavia dal fatto che l'azione di queste sostanze è insufficiente a basse concentrazioni e a basse temperature.

E' inoltre noto che si possono impiegare colloidi lipofili come etere laurilico di poliossi-

etilene (valore HLB (bilancio idrofilo-lipofilo)= 9,5)
esteri sorbitici lipofili di acidi grassi superiori
come monolaurato di sorbite (valore HLB = 8,6), o
colloidi idrofili solubili o parzialmente solubili
come metil-cellulosa, idrossipropil-metil-cellulosa,
etil-cellulosa, gelatina, pectina e aceto stearato di
cellulosa, come stabilizzanti. Vengono applicati
in concentrazioni inferiori allo 0,1% e rispettiva-
mente al disotto dello 0,5% (DOS 1.443.566, bre-
vetto degli Stati Uniti No. 3.137.736). Anche in
questo caso l'azione stabilizzante in soluzioni di
formaldeide con un tenore di metanolo inferiore allo
1% non è sufficiente a temperature basse.

Si adoperano come stabilizzanti anche
2,4-diammino-triazina-(1,3,5) o i suoi derivati
metilolici, i quali portano in posizione 6 un radica-
le alifatico con 7-9 atomi di carbonio o un radica-
le alcossi-mercaptanico o rispettivamente alchil-
mercaptanico con 5-10 atomi di carbonio (brevetto
tedesco 1.205.073, brevetto belga 719245). Affin-
chè questi composti diano un buon effetto stabi-
lizzante, devono essere impiegati in concentra-
zioni dello 0,05-0,2%.

Anche miscugli di guanammine, per esempio
butirroguanamina, benzoguanamina, acetoguanamina,
e loro derivati metilolici con esteri di acidi gras-

esempio nella condensazione con melammina.

Oltre al metanolo si conoscono come stabilizzanti etanolo propanolo-(1) propanolo-(2) glicol, glicerina, urea, metilurea e dimetilurea, tiourea, dietil-tiourea, formammide, melammina, metilol-melammina ed acetossima (J.F. Walker, "Formaldehyde", terza edizione, pagina 95; brevetti degli Stati Uniti No. 2.002.243, 2.000.152 e 2.237.092). Queste sostanze devono tuttavia essere applicate, per poter essere efficaci, in concentrazioni di almeno il 2%.

Stabilizzanti che possono essere impiegati in basse concentrazioni sono per esempio etere, acetali di polialcoli come pentaeritrite, sorbite, glicol polietilenico, acidi grassi superiori esterificati con questi polialcoli, alcoli superiori come eptanolo, ottanolo, decanolo, idrochinone, alcool polivinilico, i suoi esteri ed acetali (brevetto degli Stati Uniti No. 3.183.271, brevetto inglese No. 1.129.507 e brevetto giapponese No. 303.396). Un inconveniente è rappresentato tuttavia dal fatto che l'azione di queste sostanze è insufficiente a basse concentrazioni e a basse temperature.

E' inoltre noto che si possono impiegare colloidi lipofili come etere laurilico di poliossi-

etilene (valore HLB (bilancio idrofilo-lipofilo)= 9,5)
esteri sorbitici lipofili di acidi grassi superiori
come monolaurato di sorbite (valore HLB = 8,6), o
colloidi idrofili solubili o parzialmente solubili
come metil-cellulosa, idrossipropil-metil-cellulosa,
etil-cellulosa, gelatina, pectina e aceto stearato di
cellulosa, come stabilizzanti. Vengono applicati
in concentrazioni inferiori allo 0,1% e rispettiva-
mente al disotto dello 0,5% (DOS 1.443.566, bre-
vetto degli Stati Uniti No. 3.137.736). Anche in
questo caso l'azione stabilizzante in soluzioni di
formaldeide con un tenore di metanolo inferiore allo
1% non è sufficiente a temperature basse.

Si adoperano come stabilizzanti anche
2,4-diammino-triazina-(1,3,5) o i suoi derivati
metilolici, i quali portano in posizione 6 un radica-
le alifatico con 7-9 atomi di carbonio o un radica-
le alcossi-mercaptanico o rispettivamente alchil-
mercaptanico con 5-10 atomi di carbonio (brevetto
tedesco 1.205.073, brevetto belga 719245). Affin-
chè questi composti diano un buon effetto stabi-
lizzante, devono essere impiegati in concentra-
zioni dello 0,05-0,2%.

Anche miscugli di guanammine, per esempio
butirroguanamina, benzoguanamina, acetoguanamina,
e loro derivati metilolici con esteri di acidi gras-

si, eteri o acetali di un alcool polivalente, idrochinone, alcool polivinilico nonchè l'estere o l'acetale di un alcool polivinilico, vengono impiegati per stabilizzare soluzioni di formaldeide.

In questi miscugli le guanammine devono essere applicate in concentrazioni dello 0,08%, in particolare dello 0,1%, se si deve realizzare una sufficiente azione (DAS 1.219.464).

E' anche noto che si possono adoperare come stabilizzanti derivati metossimetilici, etossimetilici, propossimetilici e butossimetilici di acetoguanammina, propioguanammina, butirroguanammina e benzoguanammina, che sono mescolati con prodotti di reazione di formaldeide con glicol etilenico, glicol propilenico, glicol polietilenico, glicol polipropilenico, glicerina, trimetilol propano, pentaeritrite, sorbite o alcool polivinilico e con acetoguanammina, propioguanammina, butirroguanammina o benzoguanammina o con metil- etil-, propil-, butil-, cicloesil-, benzil- o fenil-melammina (DAS 1.268.608). Le concentrazioni in cui le differenti guanammine o rispettivamente i loro miscugli vengono impiegati si trovano tra 0,0025% e 0,06%, ma con queste basse concentrazioni di stabilizzante è necessaria una temperatura di immagazzinaggio accresciuta, se si deve

realizzare una sufficiente stabilità delle soluzioni di formaldeide. Se si impiegano concentrazioni superiori e precisamente quelle dello 0,001-0,1% di guanammine con 0,1-1,0% di melammina (brevetto tedesco 1.768915), la stabilizzazione è bensì migliore, ma la capacità di reazione della formaldeide per condensazioni viene ridotta considerevolmente.

E' anche noto che l'azione delle guanammine o dei loro derivati metilolici come stabilizzanti può essere aumentata quando in aggiunta si impiegano eteri poliglicolici idrofili di alcoli grassi o di esteri parziali di polialcoli e acidi grassi oppure sostanze aventi attività ionica, tensioattive, come esteri di acido fosforico di nonilfenil-poli-etilenglicoli, ma anche in questi casi l'azione non è ancora soddisfacente.

Infine è anche noto che si possono impiegare fenilen-bisguanammine come stabilizzanti (DAS 2.358.856).

Queste sostanze manifestano bensì una migliore azione, ma sono relativamente di difficile reperibilità e manifestano in particolare l'inconveniente di essere molto difficilmente solubili. E' di conseguenza difficoltoso e richiede molto tempo portare la quantità necessaria di stabilizzante in forma solubile. Le alchilen-bisguanammine (II) sono invero molto più facilmente solubili, ma non hanno nessuna azione sta-

si, eteri o acetali di un alcool polivalente, idrochinone, alcool polivinilico nonché l'estere o l'acetale di un alcool polivinilico, vengono impiegati per stabilizzare soluzioni di formaldeide.

In questi miscugli le guanammine devono essere applicate in concentrazioni dello 0,08%, in particolare dello 0,1%, se si deve realizzare una sufficiente azione (DAS 1.219.464).



E' anche noto che si possono adoperare come stabilizzanti derivati metossimetilici, etossimetilici, propossimetilici e butossimetilici di acetoguanammina, propioguanammina, butirroguanammina e benzoguanammina, che sono mescolati con prodotti di reazione di formaldeide con glicol etilenico, glicol propilenico, glicol polietilenico, glicol polipropilenico, glicerina, trimetilol propano, pentaeritrite, sorbite o alcool polivinilico e con acetoguanammina, propioguanammina, butirroguanammina o benzoguanammina o con metil-, etil-, propil-, butil-, cicloesil-, benzil- o fenil-melammina (DAS 1.268.608). Le concentrazioni in cui le differenti guanammine o rispettivamente i loro miscugli vengono impiegati si trovano tra 0,0025% e 0,06%, ma con queste basse concentrazioni di stabilizzante è necessaria una temperatura di immagazzinaggio accresciuta, se si deve

realizzare una sufficiente stabilità delle soluzioni di formaldeide. Se si impiegano concentrazioni superiori e precisamente quelle dello 0,001-0,1% di guanammine con 0,1-1,0% di melammina (brevetto tedesco 1.768915), la stabilizzazione è bensì migliore, ma la capacità di reazione della formaldeide per condensazioni viene ridotta considerevolmente.

E' anche noto che l'azione delle guanammine o dei loro derivati metilolici come stabilizzanti può essere aumentata quando in aggiunta si impiegano eteri poliglicolici idrofili di alcoli grassi o di esteri parziali di polialcoli e acidi grassi oppure sostanze aventi attività ionica, tensioattive, come esteri di acido fosforico di nonilfenil-polietilenglicoli, ma anche in questi casi l'azione non è ancora soddisfacente.

Infine è anche noto che si possono impiegare fenilen-bisguanammine come stabilizzanti (DAS 2.358.856). Queste sostanze manifestano bensì una migliore azione, ma sono relativamente di difficile reperibilità e manifestano in particolare l'inconveniente di essere molto difficilmente solubili. E' di conseguenza difficoltoso e richiede molto tempo portare la quantità necessaria di stabilizzante in forma solubile. Le alchilen-bisguanammine (II) sono invero molto più facilmente solubili, ma non hanno nessuna azione sta-



bilizzante oppure ne hanno una scarsissima.

E' stato trovato ora un procedimento per la stabilizzazione di soluzioni di formaldeide con tenori di metanolo inferiori all'1% in peso impiegando bisguanammine come stabilizzanti, caratterizzato dal fatto di utilizzare come stabilizzanti le alchilen-bisguanammine (III) della presente invenzione. Mentre le note alchilen-bisguanammine (II) sono inadatte a questo scopo, i composti della presente invenzione (III) hanno un'azione stabilizzante straordinaria. In confronto con le fenilen-bisguanammine (I) manifestano in particolare il vantaggio di essere molto più facilmente solubili e di conseguenza il loro impiego è sensibilmente meno costoso.

Secondo la presente invenzione si adoperano come stabilizzanti preferibilmente le alchilen-bisguanammine nelle quali secondo la formula III n è un numero da 10 a 16, in particolare un numero da 14 a 16.

I quantitativi in cui gli stabilizzanti vengono aggiunti alle soluzioni di formaldeide, sono condizionati eventualmente, in una certa misura, dai tenori di formaldeide e dalle temperature di immagazzinaggio delle soluzioni. Nella maggior parte dei casi vengono presi in considerazione tenori di stabilizzante fra 0,001 e 0,5% in peso. Preferibil-

mente si scelgono tenori di stabilizzante tra 0,005 e 0,10%, in particolare tra 0,01 e 0,03% in peso.

A) Produzione delle alchilen-bisguanammine

Esempio 1

Sisciolgono 210 grammi (2,5 moli) di diciandiammide in 500 ml di dimetil-solfossido, che è stato scaldato per questo scopo a 60°C. In questa soluzione si introducono 192 grammi (1,0 moli) di 1,10-dicianodecano e successivamente si aggiungono 30 grammi di una soluzione acquosa al 50% di idrossido potassico. Il miscuglio viene scaldato a 135°C, mantenuto per 45 minuti a questa temperatura, poi raffreddato a 100°C e infine diluito al doppio del suo volume mediante l'aggiunta di 500 ml di acqua. Dal miscuglio caldo si separa la dodecano-bisguanamina precipitata. Si lava con acqua e si ricristallizza da dimetil-solfossido. La resa corrisponde a 346 grammi (pari al 96% in base all'1,10-dicianodecano impiegato. La dodecano-bisguanamina ha un punto di fusione di 290°C. L'analisi elementare fornisce quanto segue:

	C	H	N
trovato	53,0	8,0	38,7
calcolato come			
$C_{16}H_{28}N_{10}$	53,3	7,8	38,9

bilizzante oppure ne hanno una scarsissima.

E' stato trovato ora un procedimento per la stabilizzazione di soluzioni di formaldeide specialmente con tenori di metanolo inferiori all'1% in peso impiegando bisguanammine come stabilizzanti, caratterizzato dal fatto di utilizzare come stabilizzanti le alchilen-bisguanammine (III) della presente invenzione. Mentre le note alchilen)bisguanammine (II) sono inadatte a questo scopo, i composti della presente invenzione (III) hanno un'azione stabilizzante straordinaria. In confronto con le fenilen-bisguanammine (I) manifestano in particolare il vantaggio di essere molto più facilmente solubili e di conseguenza il loro impiego è sensibilmente meno costoso.

Secondo la presente invenzione si adoperano come stabilizzanti preferibilmente le alchilen-bisguanammine nelle quali secondo la formula III n è un numero da 10 a 16, in particolare un numero da 14 a 16.

I quantitativi in cui gli stabilizzanti vengono aggiunti alle soluzioni di formaldeide, sono condizionati eventualmente, in una certa misura dai tenori di formaldeide e dalle temperature di magazzinaggio delle soluzioni. Nella maggior parte dei casi, vengono presi in considerazione tenori di stabilizzante fra 0,001 e 0,5% in peso. Preferibil-

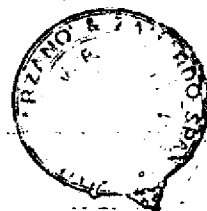
mente si scelgono tenori di stabilizzante tra 0,005 e 0,10%, in particolare tra 0,01 e 0,03% in peso.

A) Produzione delle alchilen-bisguanammine

Esempio 1

Sisciolgono 210 grammi (2,5 moli) di diciandiammide in 500 ml di dimetil-solfossido, che è stato scaldato per questo scopo a 60°C. In questa soluzione si introducono 192 grammi (1,0 moli) di 1,10-dicianodecano e successivamente si aggiungono 30 grammi di una soluzione acquosa al 50% di idrossido potassico. Il miscuglio viene scaldato a 135°C, mantenuto per 45 minuti a questa temperatura, poi raffreddato a 100°C e infine diluito al doppio del suo volume mediante l'aggiunta di 500 ml di acqua. Dal miscuglio caldo si separa la dodecano-bisguanammina precipitata. Si lava con acqua e si ricristallizza da dimetil-solfossido. La resa corrisponde a 346 grammi (pari al 96% in base all'1,10-dicianodecano impiegato. La dodecano-bisguanammina ha un punto di fusione di 290°C. L'analisi elementare fornisce quanto segue:

	C	H	N
trovato	53,0	8,0	38,7
calcolato come			
$C_{16}H_{28}N_{10}$	53,3	7,8	38,9



La dodecano-bisguanamina viene inoltre identificata mediante spettroscopia nell'infrarosso e mediante risonanza magnetica nucleare, nonché attraverso la spettrografia di massa.

Esempio 2. Si procede secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,11-dicianoundecano in tridecano-bis-guanamina, Punto di fusione della guanamina: 219°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	55,0	7,6	37,3
calcolato come			
$C_{17}H_{30}N_{10}$	54,5	8,0	37,5

Esempio 3. Si procede come secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,12-dicianododecano in tetradecano-bis-guanamina. Punto di fusione della guanamina: 180°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	56,7	8,5	34,5
calcolato come			
$C_{18}H_{32}N_{10}$	56,8	8,5	35,7

Esempio 4. Si procede come secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,14-dicianotetradecano in esadecano-bisguanamina. Punto di fusione della guanamina: 219°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	58,5	8,5	32,8
calcolato come $C_{20}H_{36}N_{10}$	57,7	8,7	33,6

Esempio 5. Si procede come secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,16-dicianoesadecano in ottadecano-bisguanamina. Punto di fusione della guanamina: 230°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	59,2	9,1	31,7
calcolato come $C_{22}H_{40}N_{10}$	59,4	9,1	31,5

B) Stabilizzazione delle soluzioni di formaldeide

Si impiegano soluzioni di formaldeide con differenti tenori di formaldeide e metanolo. A queste soluzioni si aggiungono differenti quantità di bisguanamine come stabilizzante e si esamina la durata in cui queste soluzioni sono stabili ad una determinata temperatura di immagazzinaggio.

Per sciogliere gli stabilizzanti nelle soluzioni di formaldeide queste vengono mantenute a 50°C, agitando, rispettivamente per 20-30 minuti.

I risultati sono riepilogati nelle seguenti tabelle. Gli stabilizzanti, ossia le bisguanamine, sono caratterizzate da n, ossia il numero dei gruppi meti-

La dodecano-bisguanamina viene inoltre identificata mediante spettroscopia nell'infrarosso e mediante risonanza magnetica nucleare, nonché attraverso la spettrografia di massa.

Esempio 2 . Si procede secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,11-dicianoundecano in tridecano-bis-guanamina, Punto di fusione della guanamina: 219°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	55,0	7,6	37,3
calcolato come			
$C_{17}H_{30}N_{10}$	54,5	8,0	37,5

Esempio 3. Si procede come secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,12-dicianododecano in tetradecano-bis-guanamina. Punto di fusione della guanamina: 180°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	56,7	8,5	34,5
calcolato come			
$C_{18}H_{32}N_{10}$	56,8	8,5	35,7

Esempio 4. Si procede come secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,14-dicianotetradecano in esadecano-bisguanamina. Punto di fusione della guanamina: 219°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	58,5	8,5	32,8
calcolato come $C_{20}H_{36}N_{10}$	57,7	8,7	33,6

Esempio 5. Si procede come secondo l'esempio 1, ma si trasforma 1,16-dicianoesadecano in ottadecano-bisguanamina. Punto di fusione della guanamina: 230°C.

Analisi elementare:

	C	H	N
trovato	59,2	9,1	31,7
calcolato come $C_{22}H_{40}N_{10}$	59,4	9,1	31,5

B) Stabilizzazione delle soluzioni di formaldeide

Si impiegano soluzioni di formaldeide con differenti tenori di formaldeide e metanolo. A queste soluzioni si aggiungono differenti quantità di bisguanamine come stabilizzante e si esamina la durata in cui queste soluzioni sono stabili ad una determinata temperatura di immagazzinaggio.

Per sciogliere gli stabilizzanti nelle soluzioni di formaldeide queste vengono mantenute a 50°C, agitando, rispettivamente per 20-30 minuti.

I risultati sono riepilogati nelle seguenti tabelle. Gli stabilizzanti, ossia le bisguanamine, sono caratterizzate da n, ossia il numero dei gruppi meti-

lenici secondo la formula III. I tenori di stabilizzanti sono indicati in percentuali in peso, riferite alla soluzione complessiva di formaldeide. Per conservabilità s'intende il periodo di tempo in cui la soluzione è stabile. Le soluzioni vengono considerate stabili fintanto che subentra la prima precipitazione identificabile esattamente ad occhio nudo.

Tabella 1

Soluzioni con 37% in peso di formaldeide, e 0,30% in peso di metanolo; pH 4,2

Numero	Stabilizzante		Temperatura di magazzinaggio °C	Conservabilità in magazzino giorni
	Tipo n	Tenore %		
1	10	0,020	0	20
2	10	0,030	0	> 120
3	11	0,020	0	30
4	12	0,020	0	> 90
5	12	0,030	0	> 120
6	14	0,010	0	> 120
7	16	0,005	0	10
8	16	0,010	0	> 120

Tabella 2

Soluzioni con 40% in peso di formaldeide e 0,40% in peso di metanolo, pH 4,1

lenici secondo la formula III. I tenori di stabilizzanti sono indicati in percentuali in peso, riferite alla soluzione complessiva di formaldeide. Per conservabilità s'intende il periodo di tempo in cui la soluzione è stabile. Le soluzioni vengono considerate stabili fintanto che subentra la prima precipitazione identificabile esattamente ad occhio nudo.

Tabella 1

Soluzioni con 37% in peso di formaldeide, e 0,30% in peso di metanolo; pH 4,2

Numero	Stabilizzante		Temperatura di magazzinaggio °C	Conservabilità in magazzino giorni
	Tipo n	Tenore %		
1	10	0,020	0	20
2	10	0,030	0	> 120
3	11	0,020	0	30
4	12	0,020	0	> 90
5	12	0,030	0	> 120
6	14	0,010	0	> 120
7	16	0,005	0	10
8	16	0,010	0	> 120

Tabella 2

Soluzioni con 40% in peso di formaldeide e 0,40% in peso di metanolo, pH 4,1

Numero	stabilizzante tipo n	tenore %	Temperatura di magazzinaggio °C	Conservabilità in magazzino giorni
--------	-------------------------	----------	---------------------------------------	--

9	10	0,020	10	70
10	10	0,030	10	> 120
11	11	0,020	10	> 120
12	12	0,020	10	> 120
13	12	0,010	0	5
14	14	0,010	10	> 120
15	16	0,010	0	7
16	16	0,010	10	> 120

Tabella 3

Soluzioni con 44% in peso di formaldeide e 0,45% in peso di metanolo, pH 3,9.

Numero	Stabilizzante Tipo n	tenore %	Temperatura di magazzinaggio °C	Conservabilità in magazzino giorni
--------	-------------------------	----------	---------------------------------------	--

17	10	0,010	25	2
18	10	0,015	25	> 60
19	11	0,015	25	> 60
20	12	0,015	25	19
21	12	0,015	25	> 60
22	14	0,010	25	> 60
23	16	0,010	25	> 60

RIVENDICAZIONI

1. Alchilen-bisguanammine della formula:
(segue formula)

Numero	stabilizzante tipo n	tenore %	Temperatura di magazzinaggio °C	Conservabilità in magazzino giorni
9	10	0,020	10	70
10	10	0,030	10	> 120
11	11	0,020	10	> 120
12	12	0,020	10	> 120
13	12	0,010	0	5
14	14	0,010	10	> 120
15	16	0,010	0	7
16	16	0,010	10	> 120

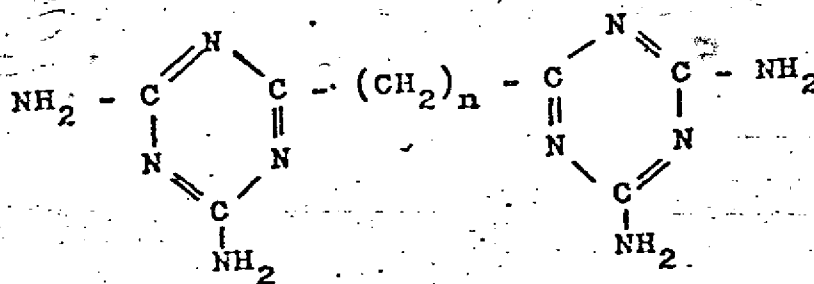
Tabella 3

Soluzioni con 44% in peso di formaldeide e 0,45% in peso di metanolo, pH 3,9.

Numero	Stabilizzante Tipo n	tenore %	Temperatura di magazzinaggio °C	Conservabilità in magazzino giorni
17	10	0,010	25	2
18	10	0,015	25	> 60
19	11	0,015	25	> 60
20	12	0,015	25	19
21	12	0,015	25	> 60
22	14	0,010	25	> 60
23	16	0,010	25	> 60

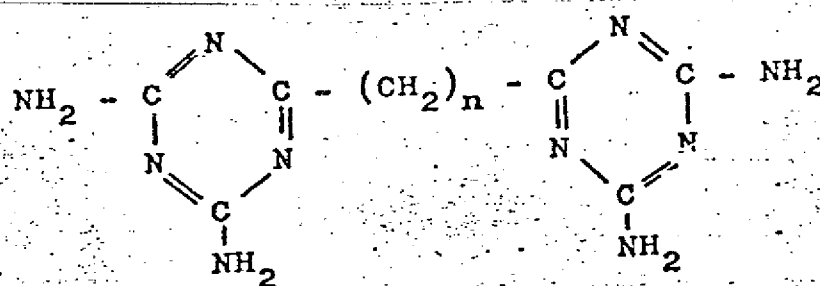
RIVENDICAZIONI

1. Alchilen-bisguanammine della formula:
(segue formula)



$n = 10-20$

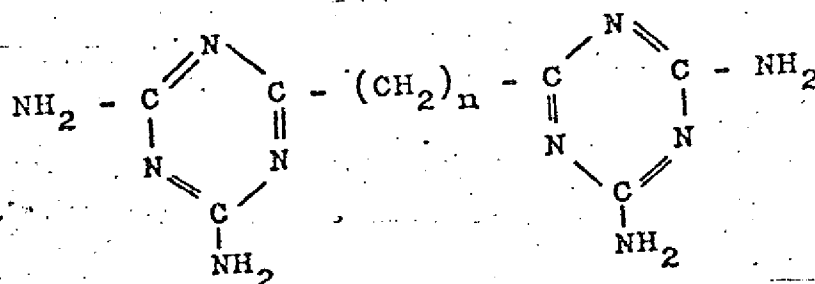
2. Soluzioni acquose di formaldeide specialmente con tenori di metanolo inferiori all'1% in peso, stabilizzate con bisguanammine, caratterizzate dal fatto di contenere alchilen-bisguanammine della formula

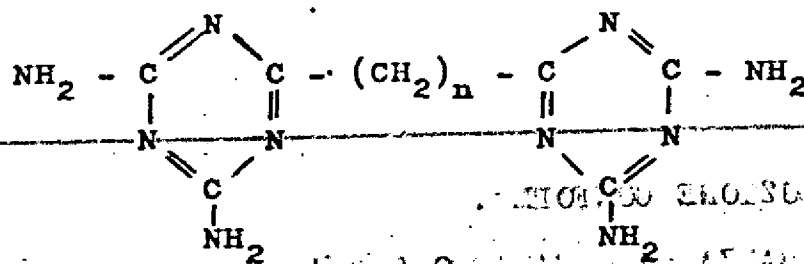


in cui n rappresenta un numero da 10 a 20.

3. Soluzioni secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto di contenere lo 0,001-0,5% in peso delle alchilen-bisguanammine.

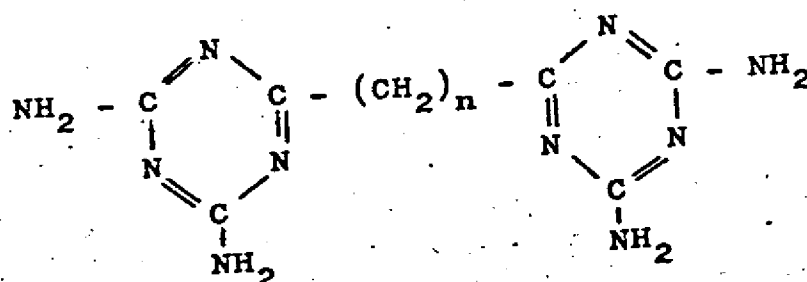
4. Impiego di alchilen-bisguanammine della formula:





n = 10-20

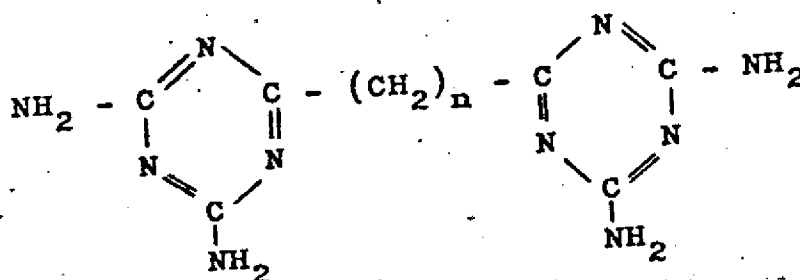
2. Soluzioni acquose di formaldeide con tenori di metanolo inferiori all'1% in peso, stabilizzate con bisguanammine, caratterizzate dal fatto di contenere alchilen-bisguanammine della formula



in cui n rappresenta un numero da 10 a 20.

3. Soluzioni secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto di contenere la 0,001-0,5% in peso delle alchilen-bisguanammine.

4. Impiego di alchilen-bisguanammine della formula:



in cui n rappresenta un numero da 10 a 20 per la stabilizzazione di una soluzione acquosa di formaldeide con un tenore di metanolo inferiore all'1% in peso.

PER TRADUZIONE CONFORME.

p. ING. BARZANO' & ZANARDO S.p.A.

W. T. M.

5441 TC/gv

Logano

in cui N rappresenta un numero da 10 a 20 per la
stabilizzazione di una soluzione acquosa di formal-
deide specialmente con un tenore di metanolo infe-
riore all'1% in peso.

Roma, 13 MAG. 1980

p. DEGUSSA AKTIENGESSELLSCHAFT.

p. ING. BARZANO & ZANARDO S.p.A.

USW

TC/gv

5441

Ing. Barzano

Ing. BARZANÒ & ZANARDO s.p.A.

ROMA - MILANO - TORINO

DESIGNAZIONE DI INVENTORE

inventorship designation

IN RIFERIMENTO ALLA DOMANDA DI BREVETTO

48653A/80

with reference to the patent application

dal titolo: "Nuove bisguanamine utili come stabilizzanti per soluzioni di formaldeide".

13 MAG. 1980

IL(LA) RICHIEDENTE

The applicant

DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT

DESIGNA QUALE(I) INVENTORE(I)

Designates as inventor(s)

(o) Peter WERLE - Im Borner 43, 6460 Gelnhausen 2

Wolfgang MERK - Grunaustrasse 19, 6450 Hanau 9;

Gerhard POHL - Furstenbergstrasse 10, 6450 Hanau 9

Friedhelm HOEVELS - Kurt-Schumacher-Strasse 9, 6463 Freigericht 1

Rep.Federale Tedesca

(oo).....

p. ING. BARZANÒ & ZANARDO S.p.A.

.....

Urtu



..... Rogento

(o) full name and address of inventor(s)

(oo) may be signed either by applicant or by Agent