



Case 18473

356160

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PARAFORMALDEHIDO", a fa-
vor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.p.A.,
residente en MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de para-
formaldehido en particulas soluble.

5. El paraformaldehido contiene mezclas de polímeros
de formaldehido de peso molecular variable y es estable
en las soluciones acuosas comerciales de formaldehido con
gran contenido de formaldehido, lo que lo hace apto para
el almacenamiento y económicamente conveniente para el
transporte.

10. El paraformaldehido es una fuente de gran concen-
tración de formaldehido monomérico, el cual puede usarse,



por ejemplo, para la fabricación de resinas termofraguables como las resinas de fenol y melamina, o resinas termoplásticas con una base esencial de formaldehído (polímeros y copolímeros poliacetálicos).

5. Para el uso, el paraformaldehído puede disolverse en agua o en alcohol, en los cuales se despolimeriza y forma soluciones de la concentración que se desee.

10. Para que el paraformaldehído sea comercialmente útil, su grado de polimerización no debe ser bajo, pues los productos de punto de fusión bajo y caracter semisólido son difíciles de manejar; y tampoco debe ser alto, pues los productos de punto de fusión alto son desagradables solo con dificultad y no resultan muy solubles. Además, el producto debe hallarse en forma de partículas discretas que no se compacten, para evitar la dificultad
15. de preparación de soluciones para el uso.

20. El paraformaldehído comercial titula de ordinario más del 90%, y corrientemente más del 95%, por cuanto ha experimentado tratamientos térmicos destinados a dar un producto en forma de escamas, de polvo u otra forma sólida que no tienda a empacarse. Sin embargo, como resultado de los tratamientos térmicos, el grado de polimerización del paraformaldehído está indeseablemente acrecentado.

Aún cuando el contenido de formaldehído no sea



- muy alto, de modo que el peso molecular medio se mantenga relativamente bajo, el paraformaldehído obtenido por los procedimientos convencionales contiene todavía un porcentaje considerable de producto de peso molecular alto, que es casi insoluble en agua y tiene poca reactividad.
- 5.

Además, el comercio exige formaldehído sin cenizas, de bajo contenido de impurezas; sus soluciones acuosas deben tener un pH entre 2,8 y 5,5, es decir, no deben diferir de las soluciones comerciales de formalina.

10. El paraformaldehído puede prepararse por un procedimiento de dos etapas que comprende una concentración preliminar de formalina acuosa comercial en fase líquida, utilizando por ejemplo equipo convencional de concentración y evaporación, seguido por solidificación de la masa en otro reactor provisto de agitadores potentes, el cual actúa también como concentrador.
- 15.

La solución del producto se produce, por lo tanto, durante la concentración y se evapora todavía agua en el curso de la solidificación y después de ella.

20. Está claro que el coeficiente de cambio térmico en una masa plástica o sólida es muy bajo, de manera que no solo la concentración se desarrolla muy despacio (necesitando ordinariamente de 4 a 6 horas), sino que el producto se calienta desigualmente. La falta de unifor-



midad de la temperatura produce una gran degradación del producto, lo que da por resultado rendimientos bajos y es probablemente la causa de una distribución no restringida de los pesos moleculares.

5. Para acelerar la precipitación y la solidificación del paraformaldehído pueden utilizarse catalizadores ácidos, como el ácido sulfúrico, o catalizadores básicos, como el hidrato sódico o el carbonato potásico. Sin embargo, el uso de estos catalizadores tiene inconvenientes, 10. pues los catalizadores quedan en el producto final, que por lo tanto presenta contenido de cenizas excesivamente alto. Además, con los catalizadores básicos el álcali hace que el pH ascienda y se produzcan reacciones secundarias indeseables, como la reacción de Cannizzaro o la 15. formación de azúcares de color castaño amarillento.

- Objeto de este invento es proporcionar un procedimiento en el que pueden mitigarse o evitarse los inconvenientes anteriores y prepararse formaldehído muy soluble, con índices controlados de peso molecular y en forma de partículas discretas que no tienden a compactarse. 20.

- Según el procedimiento de este invento, se concentra formalina comercial para obtener una composición que titule alrededor de 75 a 93% de formaldehído, y luego se enfría rápidamente la formalina líquida y se la concentra 25. hasta que se produce la solidificación en forma de partí-



culas discretas. Luego se curan las partículas sólidas, mientras se absorben en su superficie pequeñas cantidades de un catalizador que comprende uno o varios de los compuestos orgánicos de naturaleza básica que se definirán aquí más adelante.

5.

Soluciones acuosas de formaldehído con concentraciones superiores a un 75%, aptas para convertirlas en paraformaldehído por el procedimiento de este invento pueden obtenerse de muchas maneras; sin embargo, en la modalidad preferida del invento se emplea un procedimiento que se describe en una solicitud italiana copendiente (Nº 14036-A/67; en la actualidad, patente Nº 791,442), caracterizado por efectuarse la concentración de las soluciones acuosas de formaldehído a temperatura por debajo del punto de estabilización de la solución acuosa concentrada que se desee, realizándose la concentración en dos o más etapas y en un período más breve que el necesario para la solidificación y/o la aparición de cuerpos sólidos en la masa, e interponiendo entre las etapas de concentración un período de curado a temperatura que no exceda del punto de estabilidad.

10.

15.

20.

En la modalidad preferida, el enfriamiento de la formalina concentrada puede efectuarse utilizando un procedimiento que está descrito en otra solicitud de patente italiana pendiente (Nº 14037-A/67; en la actualidad

25.



patente N^o 791,443), caracterizado por enfriarse una solución acuosa de formalina que titula entre 75 y 96%, a temperatura igual o ligeramente superior a la ambiente, para producir la solidificación en forma de partículas subdivididas discretas.

5.

En operación, formalina que titula alrededor del 75% o mas se alimenta a rociadores, pulverizadores, atomizadores o torres de inyección, donde el producto se enfria por admisión de aire u otro gas inerte a temperatura que abarca entre -20 y 60°C, y preferentemente entre 0^o y 40°C.

10.

La adsorción del catalizador, cuya naturaleza se describe más abajo, sobre la superficie del producto en curso de solidificación se obtiene preferentemente distribuyendo dentro de la cámara de solidificación (por ejemplo, en la torre de inyección,) por medio de un atomizador, el catalizador, que puede estar disuelto en agua o formalina; como alternativa, se envia a la cámara de solidificación una parte del gas de refrigeración, la cual está saturada con el compuesto catalítico.

15.

20.

El producto sólido, en forma de gránulos o polvo que contiene en su superficie el catalizador absorbido, se recoge por ejemplo sobre una cinta transportadora y se mantiene a temperatura inferior en 10 a 20°C a su punto de reblandecimiento, por un período que abarca preferen-

25.



temente de 2 a 50 minutos y que es suficiente para dar un producto que puede manejarse.

- Los compuestos orgánicos de naturaleza básica útiles como catalizadores para los fines de este invento son los
5. compuestos con pK_b entre 2 y 6, la mayoría de ellos aminas tales como la metilamina, la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la etilendiamina, la piperidina y el 1,4-diazobiciclo-(2,2,2)-octano o mezclas de estos compuestos con productos orgánicos básicos de pK_b entre 6 y 12,
10. ejemplos de los cuales son la piridina, la p-toluidina, la fenilhidracina, la hidroxilamina, la anilina y el hidróxido de trimetildodecilamonio.

- Por el procedimiento de este invento, estos com-
15. puestos se depositan sobre la superficie del sólido subdividido y originan la formación de partículas con una cutícula dura, que reduce o evita la compactación, y un núcleo de un producto de peso molecular relativamente bajo, que depende más especialmente del catalizador empleado y la
20. cantidad de éste, y secundariamente de las cantidades respectivas de catalizadores mezclados cuando la operación se efectua con dos o más substancias que difieren en el índice de pK_b . Por los motivos anteriores, dichos com-
25. puestos actuan como reguladores del peso molecular, lo mismo que como activadores de la polimerización sobre la superficie de las partículas.

La cantidad de catalizador que puede emplearse para los fines del invento depende del grado de actividad



que se desee, así como de la cantidad de ácido fórmico presente en el producto; en todo caso, la cantidad puede ser de 0,001 a 0,5% en peso respecto al paraformaldehído. Cabe señalar que la cantidad necesaria para obtener el efecto deseado es de ordinario menor de lo que se necesitaría teóricamente para neutralizar el ácido fórmico de la mezcla reaccional.

5.

Esto constituye una diferencia con los procedimientos que utilizan aminas muy básicas para evitar el contenido de cenizas en el paraformaldehído. En estos procedimientos, las aminas se usan en cantidades relativamente elevadas, a fin de obtener el efecto deseado de acelerar la solidificación y precipitar el polímero, con el resultado objetable de que se obtienen productos de peso molecular y punto de fusión excesivamente altos, además de que es igualmente demasiado alto el índice de pH del paraformaldehído.

10.

15.

Aparte de las ventajas que se han mencionado, utilizando el procedimiento de este invento el promedio de curado es mucho más alto de lo que sería en los otros casos y se produce un paraformaldehído cuyo contenido de formaldehído está esencialmente inalterado respecto a las composiciones concentradas que se solidifican.

20.

En una modalidad de este invento, el agua que al principio del proceso de curado se hallaba presente en

25.



forma unida químicamente a las cadenas poliméricas y que se separa gradualmente durante el periodo de curado no es eliminada y permanece simplemente absorbida por el sólido.

5. Sin embargo, es también posible incrementar el contenido de formaldehído tratando el paraformaldehído, después del curado, a temperatura relativamente baja, en todo caso inferior al punto de reblandecimiento del producto para obtener así paraformaldehído que titule finalmente entre 92 y 99%, sin afectar, no obstante, apreciablemente a los índices del peso molecular.

10. Para efectuar este tratamiento son útiles los secadores de aire caliente o los secadores de bandejas calientes, con tal que se mantenga vacío. Es una propiedad inherente de este procedimiento que la cantidad de formaldehído que se evapora durante el secado sea extremadamente baja, más baja que en los procedimientos conocidos en los que la polimerización y la concentración se efectúan simultáneamente, en algunos casos a temperatura elevada.

15. El paraformaldehído obtenido por el procedimiento de este invento está libre de cenizas, es muy soluble en agua a causa del peso molecular relativamente bajo y, disuelto en agua, da soluciones con un pH que no excede de 5, o sea dentro de la escala de las formalinas comerciales.



El invento se ilustra con los ejemplos que siguen.

EJEMPLO 1

5. El aparato utilizado en este Ejemplo comprendia una cámara de inyección provista en la cima de pulverizador de cono pleno, atomizadores laterales y una bandeja colectora en el fondo. La cámara de inyección tenia 4,5 metros de alto y los pulverizadores producian gotas de un diámetro medio de 0,2 mm.

10. Se roció por arriba en la cámara de inyección formalina concentrada que titulaba alrededor de 79%, obtenida por un procedimiento expuesto en una solicitud italiana copendiente (Nº 14036-A/67; en la actualidad, patente Nº 191,442), mientras el catalizador, constituido por una solución acuosa de metilamina, se alimentaba lateralmente
15. por medio de atomizadores. La cantidad de catalizador ascendió a 0,01% aproximadamente respecto a la solución concentrada de formaldehido.

20. Después del enfriamiento en la cámara de inyección, se recogió el producto sólido en la bandeja del fondo, en la cual se dejó curar por unos 40 minutos. Al final del período de curado, el producto era fluible y sin tendencia a compactarse.

La Tabla 1 resume las características del producto, determinadas en diversos momentos desde el inicio del pe-



ríodo de curado.

TABLA 1

Tiempo en horas)	0.1	0.2	1	5	20
Punto de fusión, °C	90-95	110-130	120-135	120-135	120-135
5. Título (% en peso)	79.5	-	80	-	80.5
pH	4.5	-	4.2	-	-
Agua combinada (% en peso)	4.8	3.2	3.1	-	3.0

10. Las características que se determinaron incluyeron el punto de fusión, medido en un tubo de ensayo cerrado y procediendo con calentamiento rapido del producto para evitar los cambios del peso molecular durante la prueba; el contenido de formaldehído; el pH de una solución que titulaba 20% en agua a temperatura de 20°C; y, por último, el agua combinada en forma de polioximetilenglicoles, obtenida como diferencia entre el agua total, determinada por un método de cromatografía gaseosa después de descomposición, y el agua libre, determinada por el método de Karl Fischer.
- 15.

EJEMPLO 2

Se empleó el procedimiento descrito en el Ejemplo



1 y se eligieron diversos catalizadores en tal cantidad que se neutralizara teóricamente alrededor del 40% del ácido fórmico contenido en la formalina concentrada que se utilizó. La formalina concentrada, que titulaba alrededor del 85%, se obtuvo a partir de formalina comercial que titulaba 35% y contenía 2,5% de metanol y 0,01% de ácido fórmico.

Los productos obtenidos se curaron por 40 minutos y, transcurrido este período, resultaron fluibles y mantuvieron esta propiedad al ser almacenados en sacos forrados de politeno.

Los productos obtenidos se analizaron para determinar su grado de polimerización "n" y la solubilidad en agua. El grado de polimerización "n" puede definirse así:



y se calcula a base del contenido de agua combinada, según la relación

$$n = 0.60 \left(\frac{100 - A}{A} \right)$$

donde A es el porcentaje de agua combinada.

La solubilidad en agua representa el porcentaje en peso de paraformaldehído que se disuelve en agua a 100°C, con una relación de agua-paraformaldehído de 7 a 3, después de 2 minutos de contacto seguido por enfriamiento



hasta la temperatura ambiente. La porción disuelta se determina en el filtrado después de filtrar a 20°C.

5. El análisis por cromatografía gaseosa demuestra además que los productos contienen de hecho tan solo formaldehído y agua; el metanol y otras impurezas se hallan presentes únicamente en cantidades muy pequeñas, y el error debido a la presencia, por ejemplo, de hemiformales de metanol es despreciable.

La Tabla 2 resume los resultados:

10.

TABLA 2

Catalizador	"n"	% en peso de solubilidad
Piridina y trietilamina (relación ponderal 1,3:1)	15	92
Etilendiamina	27	90

15. Los productos se disolvieron por completo en agua al prolongarse el período de calentamiento y los índices de pH de la solución fueron inferiores a 5.

= . =



N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana n° 18473-A/67 del 17 de Julio de 1967.

1. Procedimiento para preparar paraformaldehido muy soluble, de peso molecular controlado, caracterizado por las etapas de concentrarse una solución acuosa de formaldehido hasta un título entre 75 y 93%, solidificarse dicha solución concentrada, para formar partículas discretas, y curarse las partículas sólidas en presencia de un catalizador absorbido en la superficie de ellas, catalizador que comprende a lo menos un compuesto orgánico básico de pK_b entre 2 y 6.
 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el catalizador comprende también a lo menos una substancia orgánica básica de pK_b entre 6 y 12.
 3. Procedimiento como se define en la reivindicación 1 o la 2, caracterizado en que el catalizador se halla en cantidad de 0,001 a 0,5% en peso respecto al formaldehido.
 4. Procedimiento como se define en cualquiera de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.



las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la cantidad de catalizador empleada es menor de la necesaria para neutralizar el ácido fórmico en el medio de reacción.

5. 5. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el tiempo de curado es de 2 a 50 minutos.
10. 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por curarse a temperatura 10° a 20°C más baja que el punto de reblandecimiento del producto.
7. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el curado se efectúa sin eliminar agua.
15. 8. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solución concentrada se solidifica por enfriamiento a temperatura igual o ligeramente superior a la del ambiente.
20. 9. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solución acuosa de formaldehído se concentra a temperatura más baja que el punto de estabilidad de la solución acuosa concentrada que se ha de obtener, efectuándose la concentración en dos etapas a lo menos, en un tiempo más breve



que el necesario para la solidificación y/o la formación de cuerpos sólidos en la masa e interponiendo entre las etapas de concentración un período de curado a temperatura superior al punto de estabilidad.

5. 10. Procedimiento para preparar paraformaldehido.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 JUL. 1968

p.a.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ