

356161



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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de paraformaldehido.

5. El paraformaldehido es una mezcla de polímeros de formaldehido de diverso peso molecular. Es estable respecto a las soluciones acuosas de formaldehido comerciales 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 concentración de formaldehido monomérico, que puede utilizarse, por ejemplo, para preparar resinas termofraguables tales como las



resinas de fenol y de melamina o resinas termoplásticas que tengan en esencia una base 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 las concentraciones deseadas.

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; ni debe ser alto, porque los productos de punto de fusión elevado son degradables solo con dificultad y no resultan muy solubles.

15. El paraformaldehído comercial titula de ordinario más del 90% y corrientemente más del 95%, por cuanto ha experimentado tratamientos térmicos destinados a obtener un producto en forma de polvo, de escamas u otra que no tienda a compactarse. Sin embargo, a causa de los tratamientos térmicos, el grado de polimerización está indeseablemente aumentado.

20. Aún cuando el contenido de formaldehído no sea muy alto, de modo que el peso molecular medio resulte relativamente bajo, el paraformaldehído resultante contiene siempre un porcentaje considerable de producto de peso molecular alto, que es casi insoluble en agua y tiene poca reactividad.

25. Además, el comercio exige que el paraformaldehído esté exento de cenizas, tenga poco contenido de impurezas y sus soluciones acuosas presenten un pH entre 2,8 y 5,5 ,



que es el intervalo de pH de las soluciones comerciales de formalina.

5. El paraformaldehído puede prepararse en un procedimiento de dos etapas que comprende una concentración preliminar de formalina acuosa comercial en una fase líquida, utilizando por ejemplo aparatos convencionales de concentración y evaporación, seguida por la solidificación de la masa en un segundo reactor provisto de agitadores potentes y que actúa también como concentrador. La solidificación del producto ocurre durante la concentración, y tanto durante la
10. solidificación como después de ella se evapora más agua.

15. Evidentemente, el coeficiente de cambio térmico en una masa plástica o sólida es muy bajo, de modo que la concentración se desarrolla muy despacio (normalmente necesita de 4 a 6 horas). Además, el producto se calienta irregularmente y la falta de uniformidad de la temperatura da por resultado una importante degradación del producto, de modo que los rendimientos son bajos, y ésta es probablemente la
20. causa de la distribución no restringida de los pesos moleculares.

25. Para acelerar la precipitación y la solidificación del paraformaldehído pueden usarse catalizadores ácidos, como el ácido sulfúrico, o catalizadores básicos, como el hidrato sódico o el carbonato potásico. Sin embargo, el uso de estos catalizadores es objetable por cuanto permanecen en el producto final, cuyo contenido de cenizas resulta por lo tanto excesivo. Además, con los catalizadores básicos, el álcali origina un aumento del pH y reacciones secundarias indesea-

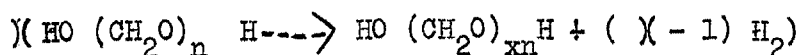


bles, como la reacción de Cannizzaro o la formación de azúcares de color pardoamarillento.

- Además, para evitar un contenido de cenizas pueden usarse como catalizadores aminos muy básicas. Sin embargo, estas aminos deben utilizarse en cantidades relativamente altas para obtener el efecto deseado de acelerar la solidificación y la precipitación del polímero, y se obtiene un paraformaldehído que tiene un índice de pH demasiado alto, Un serio inconveniente del uso de estos catalizadores es que los productos resultantes tienen un peso molecular y un punto de fusión excesivamente elevados.

- El invento proporciona un procedimiento sencillo y económicamente conveniente para preparar paraformaldehído de peso molecular regulado; el procedimiento comprende las etapas de concentrar formalina comercial en fase líquida, para obtener una composición que titule de 75 a 93% de formaldehído, enfriar rápidamente la formalina líquida concentrada hasta que se produzca la solidificación de la masa y curar la masa solidificada, en presencia de un regulador de la polimerización o la policondensación, según se detalla más adelante.

La polimerización durante la ecuación de curado es:



- Como se indica en la ecuación anterior, el peso molecular, y por tanto el punto de fusión, aumenta durante la etapa de curado.



Debe señalarse que los reguladores son activos respecto a la etapa llamada "de curado" y no respecto a la etapa de precipitación o solidificación. Además de regular el peso molecular del paraformaldehído, estos reguladores

5. aseguran un promedio de curado mucho mayor de lo que sería posible en ausencia de ellos.

El producto no curado es de aspecto semisólido, se compacta y resulta difícil de manejar, mientras que después del curado tiene carácter sólido, carece de tendencia

10. a compactarse, se maneja fácilmente y mantiene prácticamente inalterado durante el almacenamiento su contenido de formaldehído.

En una modalidad del invento, el agua que al principio del proceso de curado está en forma químicamente combinada en la cadena polimérica y se separa gradualmente

15. durante la etapa de curado no es eliminada, aunque ésto sería posible, y simplemente permanece absorbida dentro del sólido.

Después de la etapa de curado, el paraformaldehído, si se desea, se puede triturar y moler fácilmente.

La temperatura no es crítica durante la etapa de curado, pero éste se efectúa preferentemente a temperaturas inferiores en 10 a 20°C al punto de reblandecimiento (o de fusión) del producto. (El punto de reblandecimiento depende del contenido de formaldehído y de la extensión del curado)

20.

25. Por ejemplo, una formalina que titule alrededor de 80% se enfria rápidamente hasta 30°C, después de lo cual se inicia el curado, en cuyo curso la temperatura sube gradualmente



hasta unos 50°C al final de la etapa de curado.

5. Las sustancias que pueden emplearse en el procedimiento de este invento como reguladores son de diverso tipo y sus efectos durante el curado son diferentes. En particular, el peso molecular del producto depende de la cantidad de catalizador y, sobre todo, de su naturaleza química. Los reguladores son eficaces por lo tanto para regular el peso molecular y la distribución del peso molecular.

10. Los reguladores pueden subdividirse en dos clases, de las que la primera incluye las sustancias orgánicas básicas de pK_b entre 6 y 12. Son ejemplos la piridina, la p-toluidina, la fenil-hidracina, la hidroxilamina, la anilina y el hidróxido de trimetil-dodecil-amonio. Por medio de los reguladores de esta primera clase se obtienen productos
15. de peso molecular bajo y punto de fusión bajo.

En la segunda clase se incluyen lo mismo los productos de reacción a temperatura elevada de formaldehído y aminas muy básicas (pK_b entre 2 y 6), como, por ejemplo, los
20. productos de reacción de butilamina y formaldehído, que las sustancias orgánicas medianamente básicas, de preferencia compuestos heterocíclicos formados por uno, dos o tres anillos hexaatómicos que están condensados e hidrogenados y en los que el heteroátomo o los heteroátomos son nitrógeno. Ejemplos de estos productos son la piperacina y el dodecahidro-
25. -1,4,7,9b-tetra-azonaftaleno. Por medio de reguladores de esta última clase se obtiene formaldehído de peso molecular medio y punto de fusión medio.



Sorprendentemente, algunos de estos reguladores, como por ejemplo el dodecahidro-1,4,7,9b-tetrahidronaftaleno, ejercen efecto estabilizador sobre las formalinas comerciales, por cuanto impiden la precipitación de productos insolubles sólidos dentro de amplios intervalos de temperatura.

5.

En cuanto atañe a los reguladores de esta última clase que se obtienen de la reacción de amina y formaldehído, cabe señalar que no pueden obtenerse simplemente por adición de la amina durante la etapa de curado o durante las etapas precedentes. Tal adición proporciona efectos completamente distintos de los obtenidos por la adición de los productos preformados de reacción con formaldehído.

10.

La cantidad de regulador que ha de usarse depende de la extensión deseada de actividad y la cantidad de ácido fórmico en el producto. Puede ser de 0,001 a 0,5% del peso de formaldehído.

15.

La cantidad de substancia básica, como tal o en forma condensada con formaldehído, que se requiere para obtener el efecto deseado es generalmente inferior a la que sería teóricamente necesaria para neutralizar el ácido fórmico de la mezcla reaccional.

20.

Aunque la adición de los reguladores que se han descrito puede efectuarse de manera diferente y en momentos diferentes del procedimiento, es preferible, para mayor conveniencia, añadir a la solución concentrada de formaldehído, antes del enfriamiento, el regulador disuelto en agua o en una solución acuosa de formaldehído.

25.



El período de curado para obtener un producto fácil de manejar está comprendido entre 2 y 50 minutos.

5. El concentrado de formalina puede enfriarse de diversas maneras. En una modalidad preferida del invento, se emplea un procedimiento descrito en una solicitud italiana copendiente (Nº 14037-A/67, en la actualidad patente Nº 791.443). Comprende la etapa de solidificar por enfriamiento una solución acuosa de formalina que titule entre 75 y 96%, para formar partículas discretas subdivididas, a temperatura igual o ligeramente superior a la ambiente.
- 10.

15. En la práctica industrial, formalina que titula 75% o más se alimenta por medio de rociadores, atomizadores, dispositivos formadores de niebla o inyectores en torres en las que el producto se enfria admitiendo aire u otro gas inerte a temperatura entre -20º y 60ºC, y preferentemente entre 0º y 40ºC.

20. El producto sólido, en forma granulada o en forma de polvo, se recoge de manera apropiada, por ejemplo sobre un transportador de cinta, y se cura a temperatura por debajo del punto de reblandecimiento, por los períodos de tiempo que ya se han indicado.

Asimismo es posible efectuar la refrigeración sobre una banda o un cilindro enfriados.

25. El producto curado es de título prácticamente inalterado respecto a la formalina concentrada de partida. Sin embargo, el contenido de formaldehído puede incrementarse tratando el producto curado a temperatura relativamente baja,



en todo caso inferior al punto de reblandecimiento del producto, para obtener paraformaldehído con un contenido final de formaldehído entre 92 y 98%, sin afectar apreciablemente a los índices del peso molecular.

5. Más particularmente, con los catalizadores de la primera clase se alcanzan índices del 90% aproximadamente, mientras que los catalizadores de la segunda clase dan índices hasta 97-98%.

10. El tratamiento se efectúa provechosamente en secadores de aire caliente y en lecho fluidificado o en secadores de bandejas calientes, en vacío.

15. Una propiedad inherente del producto es que la cantidad de formaldehído que se evapora durante el secado es extremadamente baja. Más particularmente, es más baja que en los procedimientos en los que la polimerización y la concentración se efectúan simultáneamente o a temperatura alta, o que en un proceso que combine estas características.

20. Soluciones acuosas de formaldehído con concentraciones superiores al 75%, que pueden convertirse provechosamente en paraformaldehído por el procedimiento de este invento, pueden obtenerse de muchas maneras. Sin embargo, en una modalidad preferida del invento, la operación se efectúa por un procedimiento que se describe en una solicitud italiana copendiente (Nº 14036-A/67, en la actualidad patente Nº 791.442), que se caracteriza por efectuarse la concentración de las soluciones acuosas de formaldehído a
- 25.



- temperatura inferior al punto de estabilidad de la solución acuosa concentrada que ha de obtenerse, realizarse la concentración en dos o más etapas y por un período más breve del necesario para la solidificación y/o la aparición de cuerpos sólidos en la masa e interponerse entre una y otra etapa un período de curado a temperatura por encima del punto de estabilidad.
- 5.

- El procedimiento de este invento proporciona por lo tanto un paraformaldehído de peso molecular regulado, que carece de cenizas, tiene gran solubilidad y da, cuando se le disuelve en agua, soluciones cuyo pH no difiere del de las soluciones comerciales de formalina, que es de 2,8 a 5,5. Por último, es posible obtener paraformaldehído en forma de partículas que no tiendan a compactarse y que por lo tanto es fácil de manejar aún cuando su título sea relativamente bajo, por ejemplo de 75 a 90%.
- 10.
- 15.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

EJEMPLO 1

- Se prepara el regulador de polimerización haciendo reaccionar una solución acuosa al 35% de metilamina y formalina comercial, en relación de 1 a 7, por 20 horas a 100°C, seguido por enfriamiento. Se obtiene una solución que contiene 50 g/litro del regulador, calculado como metilamina. La reacción de la metilamina con el formaldehído se denota por el pH de la solución, que desciende de 9 al principio a 4,8 al terminar la reacción.
- 20.
- 25.



5. Se prepara una solución concentrada de formalina concentrando formalina comercial en un reactor de vidrio provisto de agitador y calentado en baño de aceite. Durante la concentración, se mantiene una presión de 150 mm de Hg y se suministra continuamente, para mantener el nivel constante, formalina comercial que contiene 38% de formaldehído.

10. Cuando el contenido de formaldehído en la formalina concentrada ha llegado al 79%, se detiene la concentración y se transfiere a otro matraz la mitad de la composición concentrada. La otra mitad se guarda como control para la comparación. Se mantiene en ella una temperatura de 105°C aproximadamente, para impedir el inturbiamiento, se añade 0,01% del regulador que se ha descrito y se homogeneiza la masa.

15. Por último, se vierten en dos bandejas las dos porciones de formalina concentrada, distribuyendo el producto uniformemente en capas de 4 a 6 mm de altura, y se enfrían las bandejas haciendo circular por sus paredes agua a unos 15°C, hasta que la masa se solidifique. Después de la solidificación, se corta la circulación de agua y se inicia el curado.

20.

Periodicamente se retiran muestras de las dos bandejas y se las analiza, desechando la cutícula de la superficie.

25. El análisis consiste en determinar el punto de fusión, el pH a 20°C de las soluciones acuosas que contienen 20% de formaldehído, obtenidas disolviendo el paraformaldehído en agua, en caliente, y el contenido de agua combinada. El



- agua combinada, que se halla en forma de polioximetilenglicoles, se determina por la diferencia entre el agua total y el agua libre, determinada por el método Karl Fischer. El contenido total de agua se determina por el método de
5. cromatografía gaseosa, después de descomposición. Tanto el punto de fusión como el agua combinada son función del peso molecular del producto. Para determinar el punto de fusión, se calienta el producto en un tubo de ensayo cerrado, procediendo bastante rápidamente para impedir cualquier ulterior
10. variación del peso molecular durante el análisis.

- La Tabla 1 resume los resultados. Se observará que, en presencia del catalizador, el peso molecular sube rápidamente al principio (como lo demuestra los índices del punto de fusión y del agua combinada), pero se mantiene constante durante el ulterior curado. En la prueba efectuada
15. son regulación, el peso molecular sube muy despacio.

Los datos muestran además el efecto regulador, en presencia del condensado de metilamina-formaldehído, sobre el valor final del peso molecular.



TABLA 1

Tiempo (en horas)	Aspecto	Punto de fusión, °C	CH ₂ O (% en peso)	pH	Agua combina- da (% en peso)	
<u>BANDEJA 1 (con catalizador)</u>						
5.	0.1	frangible-ceroso	85-95	79	3.7	6.5
	0.2	frangible	100-110	-	-	5.8
	1	frangible	105-115	80	3.8	5.3
	5	frangible	-	-	-	-
	20	frangible	105-115	80	- _I	5.2
10.	<u>BANDEJA 2 (patrón)</u>					
	0.1	pastoso	50-80	79	3.8	12.
	0.2	pastoso	50-80	-	-	12.
	1	ceroso	60-80	79.5	3.7	10
	5	ceroso	80-90	-	-	8
15.	20	friable-ceroso	90-120	80	-	5.8

EJEMPLO 2

20. Se obtiene una composición de formaldehído con título de 83% por el método que se describe en la patente italiana Nº 791.442. La formalina comercial de partida titula 35% en peso y contiene 2,5% de metanol y 0,01% de ácido fórmico. Después de la concentración, se recoge la formalina en un recipiente que se mantiene a 110°C y 2 atmósferas.



5. La composición se convierte en paraformaldehído por el procedimiento del invento, por alimentación de la formalina concentrada a una máquina amasadora de dos brazos, provista de camisa calefactoria y de dispositivo para mantener el vacío, y efectuando un control para comparación.

10. El aparato comprende una cámara de inyección provista de un pulverizador cónico de sólido en la parte superior y una bandeja colectora en el fondo. La cámara de inyección tiene 4,5 metros de altura. Por medio del pulverizador, pueden obtenerse gotas de 0,2 mm de diámetro medio.

15. El recipiente para la formalina concentrada está conectado, por medio de tubos caldeados exteriormente, tanto a la máquina amasadora como a la tobera pulverizadora; los tubos incluyen además medios para llevar la solución del catalizador.

El regulador comprende una solución de piridina en formalina comercial y se usa en cantidad de 0,09% en peso respecto a la formalina concentrada, que se alimenta por medio de una bomba y un émbolo.

20. En la prueba 1, el paraformaldehído se prepara con regulador. La prueba 2 se efectúa igual que la prueba 1, pero sin regulador.

25. El producto sólido recogido en la bandeja en el fondo de la cámara de inyección después de un período determinado de curado se carga en un secador de aire caliente y lecho fluidificado, en el que se mantiene un promedio de circulación lineal de aire de 0,35 m/segundo y una tempera-



tura de entrada de 125°C en la placa distribuidora.

- Las pruebas 3 y 4 se efectúan en la máquina amasadora manteniendo una presión de 120 mm de Hg y utilizando agua a 90°C como medio calefactor. La prueba 3 emplea el catalizador de la prueba 1 en la misma cantidad, mientras que en la prueba 4 no se utiliza catalizador.
- 5.

Resultados de las pruebas 1 y 2.

- En ambos casos se recoge en la bandeja del fondo de la cámara un producto sólido. Al cabo de 30 minutos de curado, el producto de la prueba 1 es fluible, no muestra tendencia a compactarse y se fluidifica uniformemente en el secador de lecho fluidificado. El producto obtenido en la prueba 2 después de 30 minutos de curado no es fluible, se compacta con facilidad y es impropio para secarlo en un lecho fluidificado. Este producto alcanza las propiedades del producto de la prueba 1 únicamente al cabo de 10 horas de curado.
- 10.
- 15.

- El producto obtenido en la prueba 1 alcanza un contenido de formaldehído de 94,5% al cabo de 50 minutos de permanencia en el secador. Este valor se mantiene constante aún después de otro período de secado, pero se observa un descenso del peso. El rendimiento en producto acabado después del período de secado de 50 minutos es del 95,5% respecto a la formalina concentrada.
- 20.

25. Resultados de las pruebas 3 y 4.

Al cabo de unas 5 horas de permanencia en la máquina amasadora, se obtienen productos sólidos, en forma de



polvo y de terrones, respectivamente. El rendimiento y el contenido son del 75% y el 94,1% en la prueba 3, y del 78% y el 94,8% en la prueba 4.

La tabla 2 resume los índices del punto de fusión, del agua combinada (en función del peso molecular) y del porcentaje soluble en agua respecto a las pruebas 1 y 4, sobre muestras tomadas al principio de la prueba, después de almacenamiento por 5 días y 2 meses, respectivamente. El almacenamiento se realiza en recipientes cerrados y a la temperatura ambiente.

5. En estas pruebas, el porcentaje soluble en agua representa el porcentaje en peso de paraformaldehído disuelto en agua después de contacto por 2 minutos con agua a 100°C (manteniendo una relación de agua a paraformaldehído de 7:3), enfriamiento hasta la temperatura ambiente y titulación del filtrado después de filtrar a 20°C.
10. 15.

Se ve por la tabla que el peso molecular del producto de la prueba 1 es menor que en la prueba 4, además de que el peso molecular y la solubilidad del producto de la prueba 1 se mantiene prácticamente inalterados con el tiempo, mientras que en la prueba 4 se produce envejecimiento durante el almacenamiento.

26.

TABLA 2

Tiempo	CH ₂ O (% ² en peso)	Peso mo- lecular (°C)	Agua com- binada (% en peso)	Solubili- dad (% en peso)	
<u>Prueba 1</u>					
5.	0	94.5	118-132	5.4	93
	5 días	94.4	120-128	5.4	91
	2 meses	94.6	122-131	5.3	91
<u>Prueba 2</u>					
10.	0	94.8	140-155	4.5	85
	5 días	94.9	145-160	3.9	78
	2 meses	95.1	149-168	3.1	65

EJEMPLO 3

15.

Se prepara paraformaldehído de la manera que se ha descrito en el segundo ejemplo, pero con la diferencia de que no se secan los productos recogidos en el fondo de la cámara de inyección. Se emplean varios reguladores de la

20.

polimerización pertenecientes a las clases que se han descrito ya. La cantidad de regulador es tal que puede neutralizar teóricamente del 35 al 45% del ácido fórmico presente en la formalina concentrada. El contenido de formaldehído en la formalina concentrada es de 85-86%.

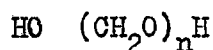
25.

Los productos obtenidos en el fondo de la cámara de inyección se curan durante 40 minutos. Después de este



período de tiempo, se comprueba que son muy fluibles y carecen de tendencia a compactarse, y que mantienen estas propiedades en el curso del almacenamiento en sacos forrados de politeno.

5. Se determina analíticamente el valor del grado de polimerización "n" y de la solubilidad en agua. (El grado de polimerización "n" puede definirse por la fórmula:



10. y se calcula a base del contenido de agua combinada por la relación.

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

15. donde A es el porcentaje de agua combinada). El agua combinada se determina substrayendo del agua total (determinada, después de descomposición, por un método de cromatografía gaseosa) el contenido de agua libre, determinado por el método Karl Fischer. El análisis cromatográfico gaseoso muestra que los productos contienen de hecho solo formaldehído y agua; el metanol y otras impurezas se hallan en muy pequeñas cantidades, y el error debido, por ejemplo, a la presencia de hemiformales de metanol es despreciable.
- 20.

La tabla 3 resume los resultados de estas pruebas.

TABLA 3

<u>Regulador</u>	<u>"n"</u>	<u>% de solubilidad</u>
N-metilanilina	9.5	89
Hidróxido de trimetil-dodecil-amonio	12.7	87
5. Dodecahidro-1,4,7,9b-tetraazonaftaleno	19.4	92

Los valores de solubilidad se determinaron como en el Ejemplo 2. Cabe advertir que el producto se disuelve en agua plenamente y por completo al prolongarse el período de calentamiento. Los índices de pH de la solución acuosa fueron en todos los casos inferiores a 5.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 18471-A/67. del 17 de Julio de 1.967.

5. 1.- Procedimiento para preparar paraformaldehído, caracterizado por las etapas de concentrar una solución acuosa de formaldehído hasta un contenido de formaldehído entre 75 y 93%, enfriar la solución concentrada, hasta que la masa se solidifique, y curar la masa solidificada,
10. de un regulador de la polimerización, a lo menos, hasta producir paraformaldehído que titule del 75 al 98%, de gran solubilidad, sin cenizas, con índices de pH entre 2,8 y 5,5 en solución, con un peso molecular controlado y con características no compactantes; eligiéndose dicho regulador de
15. la polimerización entre:
- I) los compuestos orgánicos básicos de pK_b entre 6 y 12;
 - II) los productos de condensación a temperatura elevada de formaldehído y aminas muy básicas, de pK_b entre 2 y 6; y
- 20.



- III) los compuestos orgánicos medianamente básicos, que sean compuestos heterocíclicos formados por uno, dos o tres anillos hexaatómicos condensados e hidrogenados, en los que el heteroátomo, o los heteroátomos, no sean nitrógeno.
5. 2.- Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la cantidad de regulador de la polimerización es de 0,001 a 0,5% en peso respecto al paraformaldehído.
10. 3.- Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la cantidad de regulador de la polimerización es menor de la teóricamente necesaria para neutralizar el ácido fórmico en la mezcla reaccional.
15. 4.- Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el tiempo de curado es de 2 a 50 minutos.
20. 5.- Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la temperatura de curado es inferior en 10° a 20°C al punto de reblandecimiento del producto que se cura.
- 6.- Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que no se evapora el agua formada durante el período de curado.



7.- Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que se evapora el agua a continuación del período de curado.

5. 8.- Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solidificación de la solución acuosa concentrada de formaldehído se efectúa por enfriamiento, para formar partículas discretas subdivididas, a una temperatura igual o ligeramente superior a la del ambiente.

10. 9.- Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solución acuosa concentrada de formaldehído se obtiene por concentración de una solución acuosa de título más bajo, a temperatura inferior al punto de estabilización de la solución concentrada que se desea, efectuándose la concentración en dos etapas a lo menos, por un período más breve que el necesario para la solidificación y/o la aparición de cuerpos sólidos en la masa, e interponiéndose entre una etapa y la otra un período de curado a temperatura superior a la del punto de estabilización.

15. 20.

10.- Procedimiento para preparar paraformaldehído.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y



escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 de Julio de 1968

p. a.

JAIME ISENA

R. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ