



Cas D.251

356209

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DE FORMALDEHIDO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia) Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento tiene por objeto la preparación de soluciones acuosas de formaldehido con concentraciones iguales o superiores al 36% en peso y que contienen o no metanol, las cuales se mantienen estables, o sea libres del fenómeno de la precipitación del paraformio, por períodos de tiempo más prolongados y a temperatura considerablemente más baja tanto respecto a las soluciones normales de formaldehido no estabilizadas como respecto a las soluciones de formaldehido estabilizadas con medios diferentes de los que constituyen el objeto de este invento, y las cuales son utilizables en
- 5.
- 10.



todos los campos de aplicación.

Se sabe que existen diversos procedimientos para estabilizar las soluciones acuosas de formaldehído con el fin de retardar el fenómeno de precipitación mencionado antes.

5. Se sabe también que la mayor parte de estos procedimientos consisten en añadir a las soluciones agentes estabilizadores particulares.

Los principales compuestos conocidos que se utilizan para esta finalidad son:

10. a) el metanol (Walcher, "Formaldehyde", Reinhold 1964, pág. 94-96);
b) la melamina (patente norteamericana N° 2,237,092, de 1941, a favor de la American Cyanamid);
c) la urea y/o sus derivados (patente norteamericana N° 2,000,152, de 1935, a favor de Du Pont);
15. d) derivados de celulosa (patente norteamericana N° 3,137,736, de 1964, a favor de la Celanese); ésteres de sorbitol con ácidos grasos (patente norteamericana N° 3,183,271, de 1965, a favor de Borden); amidas (patente inglesa N° 1,012,824, de 1965, a favor de Commercial Solvents);
20. y alcohol polivinílico (patente inglesa N° 968.762, de 1964, a favor de Imperial Chemical Industries);
e) derivados de guanamina (patentes belgas N° 664.428, N° 663,830 y N° 623,697, a favor de la peticionaria).
25. El compuesto de a) tiene inconvenientes económicos



y tecnológicos que con frecuencia desaconsejan su empleo. En efecto, para obtener una estabilización eficaz de las soluciones de formaldehído, dicho compuesto debe usarse en cantidades considerables (de 7 a 14% en peso respecto a la solución de formaldehído estabilizada), lo que acarrea considerable gravamen económico y un enlentecimiento de la cinética de condensación.

Los compuestos de b) y c), si bien por una parte eliminan parcialmente los inconvenientes del metanol (enlentecimiento de la cinética de condensación), por otra parte deben utilizarse todavía en cantidades considerables (la melamina, en 2 a 10% en peso; la urea y/o sus derivados, en 5 a 10% en peso respecto a las soluciones estabilizadas) y no permiten el uso polivalente de las soluciones de formaldehído.

En realidad, cada uno de los dos tipos de estabilizadores, a causa de las grandes cantidades en que se hallan en las soluciones acuosas de formaldehído, restringe el uso del formaldehído a tipos específicos de condensación, en el sentido de que las soluciones estabilizadas con melamina han de usarse para la preparación de resinas a base de melamina/formaldehído, mientras que las soluciones estabilizadas con urea y/o sus derivados han de usarse para la preparación de resinas a base de urea/formaldehído.

Los compuestos del punto d) se utilizan en canti-



dades modestas (máximo de 0,1% en peso respecto a las soluciones de formaldehído estabilizadas), y el formaldehído que así se obtiene puede usarse para cualquier tipo de síntesis;

- Sin embargo, el efecto estabilizador ejercido es
5. bastante moderado, sobre todo con temperaturas bajas de almacenamiento.

- Los compuestos de e) son los más interesantes de los estabilizadores conocidos, por cuanto, aunque se usen en concentraciones muy bajas (0,1 a 0,2% en peso respecto a las
10. soluciones de formaldehído estabilizadas), imparten a las soluciones de formaldehído gran estabilidad a temperaturas de almacenamiento bajas.

La mayoría de los derivados de guanamina, sin embargo, aparecen en el mercado con precios bastante elevados.

15. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que las soluciones acuosas de formaldehído con concentraciones iguales o superiores al 36% se estabilizan de manera mucho más eficaz si, en lugar de emplear la melamina sola, o a lo menos uno de los derivados de guanamina, se utilizan mezclas de estos
20. dos compuestos.

- Tales mezclas muestran verdaderamente un efecto claramente sinérgico respecto a la estabilización de las soluciones de formaldehído. Esto es tanto más sorprendente si se considera el hecho de que dicha acción sinérgica no existe
25. cuando, para estabilizar las soluciones de formaldehído, se

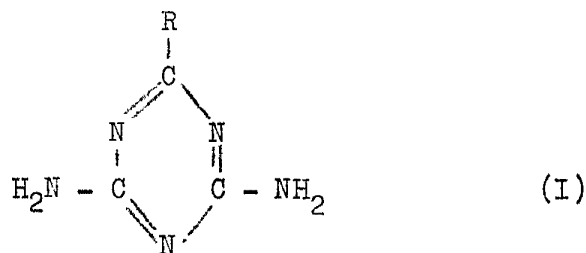


recurre a mezclas de derivados de guanamina.

Así pues, este invento constituye algo nuevo respecto a la práctica anterior, por cuanto:

- permite obtener soluciones de formaldehído que son mucho más estables para el almacenamiento (hasta un límite inferior de -15°C) que todo lo que se conoce hasta ahora;
- permite lograr este efecto con cantidades de melamina (de la fabricación industrial corriente) y de derivados de guanamina mucho menores de las que serían necesarias para obtener los mismos efectos si la melamina y la guanamina se utilizaran por separado.

Los derivados de guanamina que, según este invento, actúan sinérgicamente junto con la melamina en la estabilización de las soluciones de formaldehído, tienen la fórmula siguiente:



donde R puede ser un radical alquílico que contenga un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 20, un radical arílico, un radical arílico hidrogenado, un radical alquilarílico, un radical arílico substituido por fenilo o alquilo o un radical poliarílico.



Tanto la melamina como las guanaminas indicadas antes pueden usarse en forma de derivados metilólicos, de condensados con aldehidos o de sales orgánicas e inorgánicas.

- Las cantidades de estabilizador que se usan preferentemente según este invento son tales que 100 partes en peso de solución acuosa de formaldehido estabilizado contengan de 0,1 a 1% en peso de melamina y de 0,001% a 0,1% en peso de derivados de guanamina de la fórmula (I).
- 5.

- Sin embargo, es evidente que las mezclas de melamina y derivado guanamínico son sinérgicas para la estabilización de las soluciones acuosas de formaldehido también en concentraciones inferiores o superiores a los límites que se han indicado antes.
- 10.

- La estabilización de las soluciones de formaldehido se efectúa haciendo reaccionar la mezcla sinérgica estabilizadora con las soluciones de formaldehido que han de estabilizarse, dentro de una amplia gama de temperaturas que va de 30°C a 100°C, pero preferentemente de 40°C a 70°C, por un tiempo comprendido entre 30 minutos y 10 horas y con un índice de pH comprendido entre 2,5 y 6,0, pero preferentemente entre 3,0 y 5,0.
- 15.
- 20.

Debe señalarse que el tiempo de estabilización es inversamente proporcional a la temperatura que se emplee.

- La estabilidad de las soluciones de formaldehido crece, en realidad, dentro de ciertos límites, a medida que
- 25.



aumenta el tiempo de estabilización a cierta temperatura y, para cierto tiempo de estabilización, aumenta dentro de ciertos límites a medida que sube la temperatura.

- La estabilización de las soluciones de formaldehído
5. puede efectuarse directamente en la fábrica productora de formaldehído, sin necesidad de establecer equipo adicional.

Se exponen a continuación algunos ejemplos para ilustrar este invento, sin que impliquen limitarlo.

- Al mismo tiempo se exponen también algunos ejemplos comparativos con el fin de poner de relieve que:
10. - las soluciones acuosas de formaldehído estabilizadas con los estabilizadores individuales (melamina o derivados guanamínicos) manifiestan una estabilidad apreciablemente menor respecto a las soluciones estabilizadas con las
15. mezclas sinérgicas que son objeto de este invento;
- el uso de mezclas de derivados guanamínicos carece de efecto sinérgico en cuanto atañe a la estabilización de las soluciones acuosas de formaldehído en cuestión (ejemplos comparativos 19 a 21).

20. Por último, en beneficio de la claridad, se señala que en los ejemplos la estabilidad de las soluciones acuosas de formaldehído se indica como el tiempo (en horas o días, según las indicaciones) durante el cual se mantienen libres de la formación de paraformio, y que las concentraciones de
25. dichas soluciones y las del estabilizador se expresan en porcentaje de peso



EJEMPLOS 1 a 6

5. A seis muestras de una solución acuosa de formaldehído al 36%, con pH de 3,5, se añadieron 0,3% en peso de melamina y 0,01% en peso de seis derivados distintos de guanamina.

10. Luego se hizo reaccionar cada muestra durante 4 horas, a 50°C y con agitación, y una vez terminada la reacción, se enfrió la muestra y se la guardó a tres temperaturas diferentes (-15°C, -10°C y 0°C).

En la Tabla I se exponen los índices de estabilidad obtenidos.

EJEMPLOS 7 a 11

15.

A cinco muestras de una solución de formaldehído al 36% que tenía un pH de 4 se añadió una mezcla constituida por 0,3% en peso de melamina y 0,01% en peso de cinco derivados de guanamina.

20.

Cada muestra se hizo reaccionar durante 6 horas a 40°C, con agitación, y una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a temperatura de -15°C y a temperatura de -10°C.

25. Los índices de estabilidad obtenidos se exponen en la Tabla 2.



EJEMPLOS 12 a 17

A seis muestras de solución de formaldehído al 36% que tenía un pH de 3,7, se añadió una mezcla de melamina y lauroguanamina en cantidades variables.

Cada muestra se hizo reaccionar durante 2 horas, a 60°C y con agitación, y, una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a dos temperaturas diferentes.

Los índices de estabilidad obtenidos se exponen en la Tabla 3.

EJEMPLO 18

A una solución acuosa de formaldehído al 40%, que tenía un pH de 3,2, se añadieron 0,3% en peso de melamina y 0,03% en peso de lauroguanamina.

La solución así tratada se hizo luego reaccionar por 2 horas, a 60°C y con agitación, y, una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a temperatura de -10°C y a temperatura de 0°C.

La estabilidad de la muestra guardada a -10°C fue de 10 días, mientras que la de la muestra guardada a 0°C fue de 30 días.



EJEMPLO 19

A una solución acuosa de formaldehído al 45%, que tenía un pH de 3,0, se añadieron 0,5% en peso de melamina y 0,05% en peso de lauroguanamina.

La solución así tratada se hizo reaccionar luego por 2 horas, a 60°C y con agitación, y, una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a temperatura de 0°C y a temperaturas de +10°C.

10. La estabilidad de la muestra guardada a 0°C fue de 7 días, mientras que la estabilidad de la muestra guardada a +10°C fue de 30 días.

EJEMPLO 20

15.

A una solución acuosa de formaldehído al 50%, que tenía un pH de 3,0, se añadieron 1% en peso de melamina y 0,07% en peso de lauroguanamina.

20. La solución así tratada se hizo reaccionar a 70°C, durante 1 hora y con agitación y, una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a temperatura de +10°C y a temperatura de +15°C.

25. La estabilidad de la muestra guardada a +10°C fue de 12 días, mientras que la estabilidad de la muestra guardada a +15°C fue de 30 días.



EJEMPLOS COMPARATIVOS I a VII

Para comparar con los Ejemplos principales 1 a 6, a siete muestras de una solución acuosa de formaldehído al 36%, con un pH de 3,5, se añadió 0,3% en peso de melamina o 0,01% en peso de seis derivados diferentes de guanamina.

Luego se hizo reaccionar cada muestra durante 4 horas a 50°C y con agitación y, una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a tres temperaturas diferentes (o sea, a -15°C, -10°C y 0°C).

La Tabla 4 registra todos los índices de estabilidad obtenidos.

EJEMPLOS COMPARATIVOS VIII a XII

15.

Para comparar con los Ejemplos principales 7 a 11, a cinco muestras de una solución acuosa al 36% de formaldehído, que tenía un pH de 4, se añadió 0,01% en peso de cinco derivados diferentes de guanamina.

20.

Cada muestra se hizo reaccionar durante 6 horas a 40°C y con agitación y, una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a -15°C y a -10°C.

La Tabla 5 registra los índices de estabilidad obtenidos.



EJEMPLOS COMPARATIVOS XIII a XVIII

- Para comparar con los Ejemplos principales 12 a 17, a seis muestras de una solución acuosa al 36% de formaldehído, que tenía un pH de 3,7, se añadieron cantidades variables de melamina y cantidades variables de lauroguanamina.
- 5.

Cada muestra se hizo reaccionar durante 2 horas a 60°C, con agitación, y una vez terminada la reacción, se guardó a temperatura de -10°C y a temperatura de 0°C.

- La Tabla 6 registra todos los índices de estabilidad obtenidos.
- 10.

EJEMPLOS COMPARATIVOS XIX y XX.

- Para comparar con el Ejemplo principal 18, a dos muestras de una solución acuosa de formaldehído al 40%, que tenía un pH de 3,2, se añadió 0,3 % en peso de melamina o 0,03% en peso de lauroguanamina.
- 15.

Las soluciones así tratadas se hicieron luego reaccionar durante 2 horas a 60°C y, una vez terminada la reacción, se enfriaron y se guardaron a -10°C y a 0°C.

- La Tabla 7 registra todos los índices de estabilidad obtenidos.
- 20.



EJEMPLOS COMPARATIVOS XXI y XXII

5. Para comparar con el Ejemplo principal 19, a dos muestras de una solución acuosa de formaldehído al 45%, que tenía un pH de 3,0, se añadió 0,5% en peso de melamina o 0,05% en peso de lauroguanamina.

Las soluciones así tratadas se hicieron reaccionar durante 2 horas a 60°C, con agitación, y, una vez terminada la reacción, se enfriaron y se guardaron a 0°C y a +10°C.

10. La Tabla 8 registra todos los índices de estabilidad obtenidos.

EJEMPLO COMPARATIVOS XXIII y XXIV

15. Para comparación con el Ejemplo principal 20, a dos muestras de una solución acuosa de formaldehído al 50%, que tenía un pH de 3,0, se añadió 1% en peso de melamina o 0,07% en peso de lauroguanamina.

20. Las soluciones así tratadas se hicieron luego reaccionar durante una hora a 70°C, con agitación, y, una vez terminada la reacción, se enfriaron y se guardaron a +10°C y a +15°C.

La tabla 9 registra todos los índices de estabilidad obtenidos.



EJEMPLOS COMPARATIVOS XXV a XXVII

5. A tres muestras de una solución acuosa de formaldehído al 36%, con un pH de 3,5, se añadieron mezclas de derivados guanamínicos en cantidades del mismo orden que las que corresponden según este invento.

Cada muestra se hizo reaccionar durante 4 horas a 50°C, con agitación, y, una vez terminada la reacción, se enfrió y se guardó a dos temperaturas diferentes (-10°C y 0° 3).

10. La Tabla 10 registra los índices de estabilidad de las soluciones de formaldehído al 36%, tratadas, en las mismas condiciones, con los derivados guanamínicos solos, sin mezclar entre si.

TABLA 1

15. Ejemplos 1 a 6 - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 36% tratadas con 0,3% en peso de melamina y con 0,01% en peso de guanamina.



Ejemplo	Mezcla de estabilizadores utilizada	Estabilidad, en días, a la temperatura de:		
		-15°C	-10°C	0°C
1	Propioguanamina-melamina	2	5	15
2	Caproguanamina-melamina	3	8	20
5. 3	Caprilguanamina-melamina	5	12	30
4	Caprinoguanamina-melamina	7	30	>30
5	Lauroguanamina-melamina	12	>30	>30
6	Benzoguanamina-melamina	5	10	30

10.

TABLA 2

Ejemplos 7 a 11 - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 36% tratadas con mezclas de 0,3% de melamina y 0,01% de derivados guanamínicos.

Ejemplo	Mezcla de estabilizadores utilizada	Estabilidad, en días, a la temperatura de	
		-15°C	-10°C
7	Tetrahidrobenzoguanamina-melamina	3	6
8	Fenilacetobenzoguanamina-melamina	3	8
9	Meta-butilbenzoguanamina-melamina	8	20
20. 10	Meta-fenilbenzoguanamina-melamina	10	30
11	Beta-naftoguanamina-melamina	12	>30



TABLA 3

Ejemplos 12 a 17 - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 36% tratadas con mezclas de lauroguanamina y melamina en cantidades variables

5.	Ejemplo	Mezcla de estabilizadores		Estabilidad, en días, a la temperatura de:	
		Tipo	Cantidad %	-10°C	0°C
	12	Lauroguanamina melamina	0,005 0,1	4	15
10.	13	Lauroguanamina melamina	0,005 0,2	13	> 30
	14	Lauroguanamina melamina	0,005 0,3	15	> 30
	15	Lauroguanamina melamina	0,001 0,2	5	20
15.	16	Lauroguanamina melamina	0,002 0,2	8	30
	17	Lauroguanamina melamina	0,003 0,2	10	> 30



TABLA 4

Ejemplos comparativos I a VII - Estabilidad de soluciones acuosas de formaldehído al 36%, tratadas con melamina sola, a 0,3% en peso, o con derivados guanamínicos solos, a 0,01% en peso.

Ejemplo comparativo	Estabilizador		Estabilidad a la temperatura de:		
	Tipo	Cantidad %	-15°C	-10°C	0°C
10. I	Melamina	0,3	10 horas	1 día	8 días
II	Propioguamina	0,01	1 hora	2 horas	5 horas
III	Caproguamina	0,01	1 hora	5 horas	1 día
IV	Caprilguanamina	0,01	2 horas	15 horas	2 días
15. V	Caprinoguamina	0,01	4 horas	1 día	6 días
VI	Lauroguamina	0,01	1 día	2 días	15 días
VII	Benzoguamina	0,01	1 hora	10 horas	1 día



TABLA 5

Ejemplos comparativos VIII a XII - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 36% tratados con 0,01% en peso de algunos de los derivados guanamínicos.

5.	Ejemplo comparativo	Tipo de estabilizador	Estabilidad a la temperatura de:	
			-15°C	-10°C
	VIII	Tetrahidrobenzoganamina	1 hora	2 horas
10.	IX	Fenilacetoguanamina	1 hora	2 horas
	X	Meta-butylbenzoganamina	2 horas	5 horas
	XI	Meta-fenilbenzoganamina	2 horas	6 horas
	XII	Beta-naftoguanamina	2 horas	10 horas

TABLA 6

15. Ejemplos comparativos XIII a XVIII - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 36% tratadas con melamina sola o con lauroguanamina sola.



Ejemplo comparativo	Estabilizador		Estabilidad a la temperatura de:		
	Tipo	Cantidad %	- 10°C	0°C	
5.	XIII	Melamina	0,1	5 horas	3 días
	XIV	Melamina	0,2	16 horas	5 días
	XV	Lauroguanamina	0,001	1 hora	16 horas
	XVI	Lauroguanamina	0,002	2 horas	1 día
	XVII	Lauroguanamina	0,003	10 horas	4 días
10.	XVIII	Lauroguanamina	0,005	1 día	7 días

TABLA 7

15. Ejemplos comparativos XIX y XX - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 40%, tratadas con melamina sola, al 0,3% en peso, o con lauroguanamina sola, al 0,03% en peso.

Ejemplo comparativo	Estabilizador		Estabilidad a la temperatura de:		
	Tipo	Cantidad %	-10°C	0°C	
20.	XIX	Melamina	0,3	10 horas	1 día
	XX	Lauroguanamina	0,03	1 día	9 días



TABLA 8

Ejemplos comparativos XXI y XXII - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 45%, tratadas con melamina sola, al 0,5% en peso, o con lauroguanamina sola, al 0,05% en peso.

5.	Ejemplo comparativo	Estabilizador		Estabilidad a temperatura de:	
		Tipo	Cantidad %	0°C	+10°C
	XXI	Melamina	0,51	1 hora	5 horas
10.	XXII	Lauroguanamina	0,05	16 horas	6 días

TABLA 9

Ejemplos comparativos XXIII y XXIV - Estabilidad de soluciones de formaldehído al 50%, tratadas con melamina sola, al 1% en peso, o con lauroguanamina sola, al 0,07% en peso.

15.	Ejemplo comparativo	Estabilizador		Estabilidad a temperatura de:	
		Tipo	Cantidad %	+ 10°C	+15°C
	XXIII	Melamina	1	1 hora	10 horas
20.	XXIV	Lauroguanamina	0,07	10 horas	4 días



TABLA 10

Ejemplos comparativos XXV a XXVII - Comparación entre la estabilidad de soluciones acuosas de formaldehído al 36%, tratadas con mezclas de guanamina, y la de soluciones de formaldehído al 36% tratadas en las mismas condiciones, pero con las guanaminas solas, en las cantidades previstas por este invento.

10.	Ejemplo comparativo	Estabilizador		Estabilidad a temperatura de:	
		Tipo	Cantidad %	-10°C	0°C
15.	XXV	Lauroguanamina)	0,005	1 día	8 días
		Benzoguanamina)	0,01		
15.	XXV	Lauroguanamina)	0,005	1 día	7 días
		Benzoguanamina)	0,01	10 horas	1 día
20.	XXVI	Lauroguanamina)	0,005	1 día	8 días
		Caprilguanamina)	0,01		
20.	XXVII	Caprilguanamina	0,01	15 horas	2 días
		Lauroguanamina)	0,005	1 día	11 días
Caprinoguanamina)	0,01				
		Caprinoguanamina	0,01	1 día	6 días

N O T A



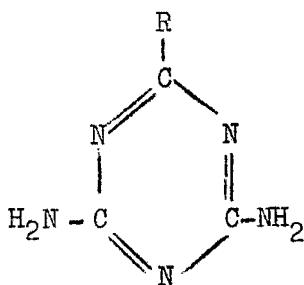
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº prov. 18.476 A/67, del 17 de Julio de 1967.

5. 1. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de formaldehído que contienen o no metanol y que se mantienen estables, o sea que están libres de precipitaciones de paraformio, por el uso, como agentes estabilizadores, de mezclas de acción sinérgica caracterizado porque se hace reaccionar:

10.

- A) melamina o sus derivados metilólicos; y
- B) uno a lo menos de los derivados de guanamina o sus derivados metilólicos cuya fórmula general es:

15.



20.

donde R puede ser un radical alquílico con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 20, un radical arílico, un

356209 

radical arílico hidrogenado, un radical alquilarílico, un radical arílico alquil-substituido o fenil-substituido o un radical poliarílico,

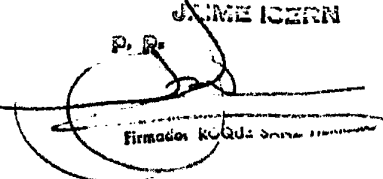
5. con la solución de formaldehído a estabilizar, dentro de una gama de temperatura de 30°C a 100°C, pero preferentemente de 40°C a 70°C, por un tiempo comprendido entre 30 minutos y 10 horas y con un índice de pH comprendido entre 2,5 y 6,0, pero preferentemente entre 3,0 y 5,0.

10. 2. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de formaldehído.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Julio de 1968

P.a.

J. J. IZERN
P. P.

Firmado: K. G. de S. S. S. S. S.