

Int. Cl. C08F

421711

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SOLICITANTE: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES
C.d.F. CHIMIE

RESIDENCIA: TOUR AURORE-CEDEX 5.- 92080 PARIS LA

DEFENSE.-FRANCIA

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE
LA PATENTE PRINCIPAL Nº 404.264 POR:
UN PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE
SOLUCIONES ACUOSAS DE FORMALDEHIDO.

Prioridad: Patente francesa n.º 72/46197 del 26-12-72
l.a.

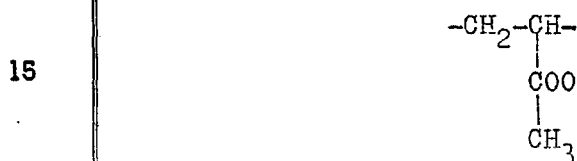
1 Esta invención se refiere a la utilización de teló-
meros clorados a base de acetato de vinilo para la estabiliza-
ción de soluciones acuosas de formaldehído.

5 Se han descrito nuevos telómeros obtenidos por te-
lomerización del acetato de vinilo y transformación posterior
caracterizados porque contienen:

- por lo menos 10 % en peso de agrupaciones 1,3-
dioxano de fórmula:



- y de 5 a 25 % en peso de cloro, estando consti-
tuído el resto principalmente por agrupaciones acetato de
fórmula:



- y agrupaciones alcohólicas de fórmula:



25 Igualmente se ha descrito un procedimiento de pre-
paración de los llamados nuevos telómeros y la utilización
de estos productos para la estabilización de soluciones acuo-
sas de formaldehído. Este procedimiento de estabilización se
caracteriza por añadir a las soluciones acuosas de formalde-
hído de 0,0005 a 0,05 % en peso de dichos productos; en una
variante, se ha previsto que dichos productos puedan ser agre-
gados a la solución acuosa de formaldehído después de haberlos
disuelto en un disolvente seleccionado, po. ejemplo, entre me-
tanol, tetracloruro de carbono, dimetilformamida o metil-etil-
30 cetona.

1 Sin embargo, se ha encontrado que utilizando estos
productos preparados según este procedimiento, se estabiliza-
ban perfectamente las soluciones acuosas de formaldehído pe-
ro dichas soluciones dejaban aparecer a veces un ligero velo.

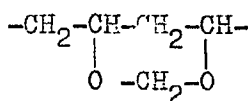
5 Las investigaciones emprendidas han demostrado:

- que dicho velo era probablemente provocado por la
presencia en los telómeros empleados de productos con pesos
moleculares bastante elevados y/o de productos reticulados;
- que, en consecuencia, era aconsejable eliminar
10 de los telómeros los que tuvieran un grado de polimerización
elevado; más exactamente, en los telómeros normalmente prepara-
dos por el procedimiento antes descrito con un grado de poli-
merización medio del orden de 13 a 17 y una distribución rela-
tivamente ancha de pesos moleculares, se ha encontrado que
15 era deseable eliminar de dichos telómeros los productos con
un grado de polimerización medio superior a 20. Mediante es-
ta operación, que puede ser efectuada por cualquier medio de
fraccionamiento conocido, se obtiene un telómero totalmente
soluble en las soluciones acuosas industriales de formalde-
20 hído.

El medio más cómodo para eliminar estos telómeros
con un grado medio de polimerización relativamente elevado
consiste en tratar los telómeros procedentes de la síntesis
con disolventes o mezclas de disolventes convenientes de ma-
25 nera que, por filtración, puedan eliminarse los productos te-
loméricos poco solubles y obtener así telómeros perfectamen-
te solubles en las soluciones acuosas de formaldehído a esta-
bilizar; estos ensayos han demostrado que las partes solubles
así seleccionadas tenían un poder estabilizante muy elevado
30 para las soluciones acuosas de formaldehído.

1 Por lo tanto, esta invención se refiere a un proce-
dimiento de estabilización de soluciones acuosas de formalde-
hido mediante telómeros obtenidos por telomerización del ace-
tato de vinilo y transformación posterior, conteniendo dichos
5 telómeros:

- por lo menos 10 % en peso de agrupaciones 1,3-di-
oxano de fórmula



10 - de 5 a 25 % en peso de cloro,
- estando constituido el resto principalmente por
agrupaciones acetato y agrupaciones alcohólicas;
y con un índice límite de viscosidad determinado en dimetil-
formamida a 30°C comprendido entre 2 y 10 cm³.g,
15 caracterizado por eliminar de dichos telómeros la fracción con
un grado de polimerización medio superior a 20 y añadir el te-
lómero restante a la solución acuosa de formaldehido a estabi-
lizar, a razón de 0,0005 a 0,05 % en peso.

20 Esta invención se refiere igualmente a un procedi-
miento para obtener mezclas teloméricas convenientes a partir
de telómeros crudos, eliminando una fracción con un grado de
polimerización medio superior a 20; este procedimiento está
caracterizado por utilizar como solución que sirve para el
fraccionamiento del telómero crudo una mezcla que contiene:

25 - alrededor de 500 g de una solución acuosa de for-
maldehido al 47 % en peso;
- alrededor de 210 g de metanol,
- alrededor de 90 g de metilal

30 y retener solamente, como sustancia telomérica a utilizar, la
parte soluble del telómero de partida, introducido a razón del

1 orden del 6 % en peso a 25°C en la mezcla disolvente anterior
mente definida.

Según la invención, es posible utilizar dos técnicas:

5 - añadir a la mezcla definida una cantidad de telómero crudo superior al 5 % y después filtrar las partes insolubles en dicha mezcla;

10 - disolver completamente una cantidad suficiente de telómero crudo en metanol o metilal o una mezcla de estos dos disolventes y añadir a la solución obtenida la solución acuosa de formaldehído; se produce entonces una cierta precipitación y las partes insolubles del telómero se eliminan por filtración, por ejemplo.

15 Pero es evidente que la invención no se limita a la elección particular de los disolventes antes mencionados ni, con toda certeza, a la elección de la mezcla de disolventes descrita. En efecto, se comprenderá fácilmente que el principio de la invención consiste en seleccionar, mediante un fraccionamiento fundado preferentemente sobre un ensayo de solubilidad, las partes especialmente solubles de los telómeros crudos. Por lo tanto, será posible a los técnicos encontrar otros disolventes o mezclas de disolventes adecuadas para realizar esta selección; en este caso, los productos que obtendrán tendrán, frente a las soluciones acuosas de formaldehído, las mismas propiedades estabilizantes que los obtenidos por utilización de los procedimientos antes descritos.

25 El siguiente ejemplo no limitativo ilustra la invención.

30 Se utiliza un telómero preparado de la forma siguiente:

1 En un reactor de 6 litros, provisto de agitador,
de un dispositivo de medida de la temperatura y de una bomba
que permite la introducción de los reactivos y colocado en
un baño termostatzado, se introducen 60 cm³ de una mezcla
5 constituída por:

880 g de acetato de vinilo recién destilado

120 g de tetracloruro de carbono

8,8 g de peróxido de benzoílo.

La temperatura inicial en el reactor es de 72°C.

10 Se eleva progresivamente la temperatura hasta que
alcanza unos 80°C y entonces se introduce el resto de la mez-
cla de sustancias reactivas a un caudal de 220 cm³/h. Una vez
terminada la introducción, se acaba la reacción elevando la
temperatura hasta 85-86°C.

15 El telómero obtenido se recoge a continuación a
60°C en 3026 g de ácido acético glacial conteniendo 353 g de
agua oxigenada de 110 volúmenes.

20 La acetalización se realiza a 75°C introduciendo en
la solución anterior 63 g de ácido sulfúrico concentrado (98%)
y 499 g de una solución acuosa de formaldehído al 47,4 %. La
duración de la reacción se fijó para este ensayo en 8 horas.

25 Al final de la reacción, se agrega amoniaco concen-
trado correspondiente a la cantidad de ácido sulfúrico intro-
ducida y se precipita el telómero vertiendo la solución final
en 68 litros de agua conteniendo 136 g de sosa.

30 Después de secar a vacío, se obtiene un telómero
crudo con un índice límite de viscosidad de 8,3 cm³/g en dime-
tilformamida a 30°C; el análisis químico ha permitido determi-
nar para este producto la composición cuantitativa siguiente:

1	% (en peso) de cloro	9,5
	% (en peso) de funciones acetato de vinilo	41
	% (en peso) de funciones alcohol vinílico	5
5	% (en peso) de funciones 1,3-dioxano	19

El fraccionamiento de este telómero crudo se realiza de la forma siguiente:

- se disuelven 40 g de telómero en una mezcla formada por 80 g de metanol y 80 g de metilal;
- por otra parte se prepara una solución acuosa formada por una mezcla de 442 g de solución acuosa de formaldehído al 47,5 % en peso de HCHO con 105 g de metanol;
- se mezclan, con agitación, las dos soluciones así preparadas a una temperatura de 40°C y se deja enfriar la mezcla obtenida hasta una temperatura de 25°C.

Entonces se produce un ligero precipitado; se filtra la suspensión bajo nitrógeno para eliminar las materias insolubles. Así se obtiene una solución transparente que contiene alrededor de 5 % en peso de productos teloméricos, que, por otra parte, se puede ajustar a este valor exacto de concentración por adición de metilal.

Se observa que el procedimiento permite la eliminación de alrededor del 12 % en peso del telómero utilizado.

El estudio de esta operación de fraccionamiento ha permitido determinar que:

- el telómero crudo presentaba un grado medio de polimerización del orden de 15,5;
- la fracción de telómero eliminada tenía un grado de polimerización medio del orden de 29 y una distribución bas

1 tante estrecha de los pesos moleculares;

- la fracción de telómero que quedaba en solución tenía un grado de polimerización medio del orden de 14,5.

5 La parte soluble de telómero, tal como se obtiene, permite de acuerdo con la invención una estabilización excelente de las soluciones industriales acuosas de formaldehído, en condiciones muy variables. Preferiblemente se utilizará la solución transparente obtenida durante el fraccionamiento, solución que, aparte del producto telomérico, no lleva ningún otro
10 producto más que los contenidos normalmente en las soluciones acuosas industriales de formaldehído.

Se ha podido determinar en función de la temperatura y de la concentración (en peso) de telómero agregada a diversas soluciones acuosas de formaldehído la estabilidad de dichas soluciones. Esta estabilidad se establece después de un
15 almacenamiento de un mes en las condiciones dadas. Las indicaciones siguientes permiten darse cuenta de los resultados obtenidos.

20 - para una solución de formaldehído al 36 % en peso, la estabilización a

-5°C requiere la adición de 150 ppm de telómero,

0°C requiere la adición de 40 ppm de telómero,

10°C requiere la adición de 4 ppm de telómero.

25 - para una solución de formaldehído al 40 % en peso, la estabilización a

6°C requiere la adición de 135 ppm de telómero,

10°C requiere la adición de 50 ppm de telómero,

20°C requiere la adición de 5 ppm de telómero;

30 - para una solución de formaldehído al 45 % en peso, la estabilización a

1 razón de 0,0005 a 0,05 % en peso.

2. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque el fraccionamiento de los telómeros crudos se efectúa filtrando, a una temperatura alrededor de 25°C, una suspensión al 6 % aproximadamente de dichos telómeros en una mezcla que contiene:

- alrededor de 500 g de una solución acuosa de formaldehído al 47 % aproximadamente de formaldehído;
- alrededor de 210 g de metanol;
- alrededor de 90 g de metilal,

10 y reteniendo solamente las sustancias teloméricas contenidas en el filtrado.

3. Mejoras según la Reivindicación 2, caracterizadas por utilizar, para estabilizar las soluciones industriales acuosas de formaldehído, el filtrado obtenido en el fraccionamiento realizado en la Reivindicación 2.

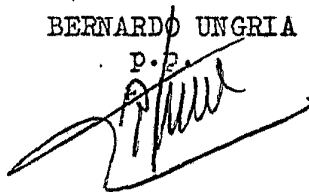
4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el primer certificado de adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 404.264 POR: UN PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE FORMALDEHIDO.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diez páginas mecanografiadas.

Madrid, 21 diciembre 1.973

BERNARDO UNGRIA

P. P.



30