



ESPAÑA

22 FEB 1978
CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

19 ES	21	NUMERO - 454.378	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 17-12-76	

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	75 39001	19-12-75	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F, C09K, C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTABILIZANTE PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE FORMALDEHIDO.

71 SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
25 Boulevard de l'Amiral Bruix, 75116 Paris, FRANCIA

72 INVENTOR (ES)
Jean-Claude Brial y André Lozowski, ambos de nacionalidad francesa.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 La presente invención se refiere a las soluciones
acuosas de formaldehído y, más particularmente, a su estabili-
zación mediante adición de una cantidad muy pequeña de pro-
5 ductos orgánicos cuyo empleo permite reducir de forma con-
siderable la temperatura de conservación de las soluciones
acuosas de formadehído o formoles, y/o aumentar su duración
de almacenado.

10 Se sabe que las soluciones acuosas de formaldehído,
principalmente las que contienen más del 30% en peso de for-
maldehído, son inestables en su conservación a temperatura
ambiente; en una primera etapa aparece una turbidez, seguida
de una precipitación franca de compuestos polímeros. El fe-
nómeno es tanto más rápido cuanto más baja es la temperatu-
ra de conservación y cuanto más concentrada es la solución
15 acuosa de formaldehído. De forma general, se puede decir que
los parámetros que regulan la estabilidad de un formol son
su contenido en formaldehído, su temperatura, su duración de
conservación y, en una medida menor, su acidez. La influen-
cia de estos parámetros se describe bastante en la literatu-
20 ra; así soluciones acuosas de formaldehído con una concen-
tración de formaldehído del 37%, 45% y 50% en peso y que con-
tienen menos de un 1% en peso de metanol permanecen estables
de un mes a tres meses si se las conserva a 35°C, 55°C y
65°C respectivamente (WALKER "Formaldéhyde" 3a edición,
25 NEW YORK 1964, página 95). Se sabe igualmente que existen
temperaturas por debajo de las cuales se produce rápidamente
una precipitación de los compuestos polímeros en las solu-
ciones concentradas de formaldehído; según WALKER, esta tem-
peratura es de 63°C para una solución de formaldehído al 58%
30 en peso y 107°C para una solución al 84%.

1 Los compuestos polímeros sólidos, formados durante
el almacenado a temperatura ambiente (20-25°C) de las solu-
ciones acuosas de formaldehído al 36% y más, son indeseables
pues obstruyen las bombas, las válvulas, las tuberías... y
5 traen consigo una disminución de concentración de las solu-
ciones. Sin embargo, existe un interés económico evidente
en utilizar soluciones de formaldehído tan concentradas como
sea posible y libres de compuestos polímeros sólidos, tanto
desde el punto de vista del coste de transporte y almacena-
do, como desde el punto de vista de economía de volumen
10 en las transformaciones ulteriores que necesitan una
destilación del agua contenida en el formol. Ello es posible
bien sea manteniendo estas soluciones concentradas, a una
temperatura relativamente elevada hasta su transformación
15 ulterior, o bien añadiéndolas substancias que se combinan
con el formaldehído para dar un compuesto estable a la tem-
peratura de almacenado o que disminuyen altamente la veloci-
dad de polimerización del formaldehído y por consiguiente
retrasan el depósito de compuestos polímeros.

20 La primera solución, que consiste en conservar en
caliente los formoles, presenta el grave inconveniente de
favorecer la formación, tanto más rápida cuanto más elevada
es la temperatura de almacenado, de ácido fórmico en el medio.
El desarrollo de la acidez acentúa los fenómenos de corrosión
25 conocidos para las soluciones acuosas de formaldehído y es
inadmisible en la aplicación de los formoles en reacciones
de condensación (por ejemplo con urea).

30 La segunda solución, caracterizada por el empleo de
"inhibidores" de polimerización, todavía llamados "estabili-
zantes", es con mucho la más diversificada.

1 Entre estos estabilizantes figuran alcoholes como el
etanol, isopropanol y más particularmente el metanol, y tio-
les, que, incorporados a razón del 5 al 15% en peso a las
soluciones acuosas de formaldehído, permiten una reducción
5 apreciable de la temperatura de conservación impidiendo la
precipitación de compuestos polímeros. La adición de alcoho-
les presenta no obstante numerosos inconvenientes de orden
económico y técnico: el alcohol introducido se pierde por lo
general o necesita una destilación al final de la transfor-
10 mación del formaldehído; además, interfiere de forma consi-
derable en las reacciones de condensación ulteriores.

 Aparte de los alcoholes, se conocen también como es-
tabilizantes, la urea, la tiourea y sus derivados metilolados,
algunas amidas tales como la formamida, la cloroacetamida (
15 patente USA 2.000.152), la melamina y sus derivados metilola-
dos (patente USA 2.237.092). Sin embargo, para ser relativa-
mente eficaces, estos estabilizantes deben utilizarse a con-
centraciones superiores al 1%.

 Como otro tipo de estabilizantes, utilizados en con-
20 centración menor, se han propuesto derivados de la s-triazina,
como la benzoguanamina (patente DT 1.205.072) y las al-
coxiguanaminas (patente BE 709.606). El empleo de estos pro-
ductos es poco satisfactorio económicamente, pues los más
activos son por lo general muy costosos y su utilización con
25 el formol necesita instalaciones especiales y puede traer
consigo la formación de espumas.

 Se han propuesto igualmente como estabilizantes al-
gunos coloides tales como el éter laurico de polioximetileno,
ésteres de ácidos grasos como el monolaurato de sorbitol
30 (patente USA 3.745.190), ésteres de ácidos grasos y polioles

1 eterificados (patente USA 3.183.271). En esta categoría se
pueden igualmente incluir el alcohol polivinílico, los de-
rivados de la celulosa tales como la hidroxipropilmetilce-
lulosa, la hidroxietilcelulosa (patente USA 3.532.756). Para
5 evitar la formación de espumas al efectuarse su disolución
en el formol, los derivados de la celulosa son a menudo uti-
lizados en mezcla con silanos clorados como el trimetilclo-
rosilano (patente USA 3.637.861). Estos productos se utili-
zan a concentraciones inferiores a 0,5%, pero, incluso a
10 0,5%, la estabilización es insuficiente para las soluciones
acuosas concentradas de formaldehído a baja temperatura;
además, la utilización de derivados clorados (silanos clo-
rados) se tiende a evitar por razones químicas y de higiene.

15 Por último, es conocido igualmente utilizar como es-
tabilizantes polímeros formados principalmente a partir de
acetato de vinilo. Como tales se pueden citar el acetato de
polivinilo parcialmente hidrolizado, los copolímeros de ace-
tato de vinilo con alcohol alílico, el metalilalcohol, los
acrilatos de alquilo o los fumaratos de dialquilo (patente
20 USA 3.406.206). También se pueden citar los polivinilforma-
les (patente DT 1.963.524), los polivinilacetales (patente
GB 1.129.507), los copolímeros de acetato de vinilo y de
alquilviniléteres o de acetatos de alquilo (solicitud de pa-
tente JA 72/26.486), los telómeros clorados a base de aceta-
25 to de vinilo (patente FR 2.144.069). Estos productos, aunque
son en su gran mayoría muy poco solubles en las soluciones
acuosas de formaldehído, se utilizan sin embargo en cantida-
des comprendidas entre 1 y 500 ppm (partes por milla) con re-
lación al peso de formol. La estabilización obtenida sigue
30 siendo sin embargo insuficiente a temperaturas bajas. Para

1 contrarestar su falta de solubilidad, se ha preconizado
igualmente utilizar estos productos en combinación con agen-
tes tensio-activos tales como los ácidos grasos y los áci-
dos sulfónicos (patente FR 1.516.698), lo cual complica evi-
5 dentemente la realización.

La presente invención tiene por objeto nuevos esta-
bilizantes que, eludiendo los inconvenientes anteriormente
citados, proporcionan una estabilización eficaz de las so-
luciones acuosas concentradas de formaldehído sin alterar
10 la reactividad del formaldehído en sus transformaciones ul-
teriores.

Ahora se ha encontrado que se pueden estabilizar
ventajosamente soluciones acuosas de formaldehído utilizando
como estabilizantes productos obtenidos por acetalización
15 parcial por el formadehído de telómeros, de escaso peso mo-
lecular, de acetato de vinilo con un agente telógeno no ha-
logenado. Los estabilizantes de acuerdo con el invento,
cuyos principales grupos (alcohol, éter, acetato) son fácil-
mente identificables por las técnicas de RNM y de espectro-
20 fotometría infrarroja, pueden obtenerse por un procedimien-
to que consiste en:

a) telomerizar el acetato de vinilo por medio de un
agente telógeno no halogenado en presencia de un generador
de radicales libres, encontrándose la relación molar telóge-
25 no/acetato de vinilo comprendida entre 0,01 y 4, y luego

b) después de la destilación eventual del acetato de
vinilo y/o del agente telógeno que no ha reaccionado,
acetalizar parcialmente el telómero formado, por medio de
formaldehído en un disolvente orgánico de fórmula CH_3-R en
30 donde R representa el grupo nitro, ciano o de preferencia

1 carboxi, y en presencia de un ácido mineral fuerte, de pre-
ferencia ácido sulfúrico concentrado, encontrándose compren-
dida la relación molar formaldehído/acetato de vinilo incor-
porada inicialmente entre 0,2 y 1, preferentemente entre 0,3
5 y 0,8, y por último.

c) aislar el producto parcialmente acetalizado así
obtenido, por precipitación en agua alcalina.

El agente telógeno no halogenado puede ser, entre
los telógenos señalados en la literatura ("Telomerisation",
10 R.B. FOX and DE FIELD, 19 de Noviembre de 1958, Informe USA
NRL 5190 Washington DC, página 48), una cetona del tipo
R'-CO-R" (pudiendo ser R' y R" idénticos o diferentes, repre-
sentando cada uno un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de car-
15 bono) tal como la metiletilcetona o la 3-pentanona, una ce-
tona ciclica tal como la ciclohexanona o la ciclopentanona,
una dicetona tal como la acetilacetona, un éster β -cetónico
tal como el acetilacetato de etilo, un aldehído que tiene
por lo menos 2 átomos de carbono tal como el acetaldehído
o el butiraldehído, o un fosfito orgánico tal como el dietil-
20 fosfito. Se puede utilizar uno o varios telógenos no haloge-
nados. La relación molar telógeno/acetato de vinilo se encon-
trará preferentemente comprendida

. entre 0,3 y 2, particularmente entre 0,5 y 1,5
cuando el telógeno es una cetona;

25 . entre 0,03 y 1, en particular entre 0,1 y 0,5 cuan-
do el telógeno es un fosfito;

. entre 0,25 y 4, en particular entre 0,5 y 3 cuando
el telógeno es un aldehído.

30 La telomerización del acetato de vinilo mediante te-
lógeno no halogenado puede realizarse dejando reaccionar la

1 mezcla: acetato de vinilo + telógeno(s) + generador de radicales libres, durante 1 a 10 horas, preferentemente de 2 a 8 horas, a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C, preferentemente entre 65 y 75°C, bajo presión o no.

5 Como generadores de radicales libres, se pueden utilizar uno cualquiera de los productos conocidos, por ejemplo el peróxido de benzoilo, el peróxido de bisterc-butilo, el perbenzoato de terc-butilo, el azo-bis-isobutironitrilo. Estos generadores de radicales libres se utilizan en las
10 proporciones corrientemente utilizadas para las reacciones de polimerización radical clásicas.

15 Cuando se utiliza como agente telógeno un aldehído o una cetona, a veces es necesario, en particular cuando se ha utilizado un exceso de agente telógeno, de continuar la telomerización mediante una destilación bajo una presión comprendida entre 0,1 y 1 atmósfera, preferentemente entre 0,3 y 0,5 atmósferas, con el fin de eliminar el exceso de telógeno o de acetato de vinilo que no ha reaccionado. Esta operación no es necesaria cuando el telógeno utilizado es un fosfíto orgánico o el butiraldehído.
20

25 La acetalización parcial del telómero puede realizarse a la presión atmosférica a una temperatura comprendida entre los 20 y 90°C, preferentemente entre los 70 y 80°C. La duración de la acetalización se encuentra por lo general comprendida entre 4 y 24 horas, preferentemente entre 6 y 8 horas. El formaldehído puede ser incorporado en forma sólida o en forma de solución acuosa, preferentemente en forma de solución acuosa conteniendo del 44 al 50% en peso de formaldehído. Sin que ello sea necesario, se puede eventualmente
30 efectuar la acetalización bajo barboteo de aire o de oxígeno

1 o en presencia de un peróxido tal como el agua oxigenada,
por ejemplo agua oxigenada 125 volúmenes utilizada a razón
de 20 al 50% con relación al peso de telómero incorporado.

5 Para aislar los estabilizantes de acuerdo con el
invento, basta con vertir la mezcla reaccional producida
por la acetalización parcial, en agua a una temperatura in-
ferior a 15°C previamente adicionada con 0,01 a 1% en peso,
preferentemente con 0,1 a 0,5%, de una base como hidróxido
10 sódico, potásico o amónico, encontrándose comprendida la
relación en volumen de la solución producida por la aceta-
lización y el agua utilizada para la precipitación entre
1/5 y 1/50, preferentemente entre 1/8 y 1/20. El estabilizan-
te precipitado se filtra a continuación, se lava y se escu-
rre. Igualmente se puede proceder a la neutralización par-
15 cial de la solución producida por la acetalización antes de
verter esta solución en el agua fría.

Aunque no se conozca la estructura exacta de los es-
tabilizantes de acuerdo con el invento, sus espectros infra-
rojo y de R.N.M. muestran la presencia en estos productos
20 de grupos de acetato, alcohol, hemiformal, y éter ligados a
los -CH- de la cadena polivinilica, así como la presencia de
puentes metileno y de grupos metileno terminales.

Cantidades muy pequeñas de estabilizantes de acuerdo
con el invento permiten estabilizar las soluciones acuosas
25 de formaldehído, incluso las de un contenido en formaldehi-
do superior al 40% en peso. La cantidad de estabilizante a
utilizar variará preferentemente entre 0,001% y 0,5% en
peso con relación al formol. Con relación a los estabilizan-
tes conocidos, los estabilizantes de acuerdo con el invento
30 son de utilización más sencilla y más económica. Desde el

1 punto de vista de la higiene, los estabilizantes de acuerdo con la invención presentan igualmente la ventaja de no comprender átomos o grupos de átomos de halógeno como el cloro o el bromo.

5 Los estabilizantes de acuerdo con el invento pueden añadirse en estado sólido al formol que se trata de estabilizar. Sin embargo, se prefiere utilizar una solución concentrada (de 1 a 100 g/l) de estabilizante en un disolvente miscible a las soluciones acuosas de formaldehído, tal como
10 una cetona (acetona, metiletiletetona), una amida (formamida, dimetilformamida) o el dimetilsulfóxido. Esta solución concentrada se introduce seguidamente en la cantidad precisa en el formol caliente, es decir mantenido a su temperatura habitual de almacenado en estado no estabilizado, de un modo
15 discontinuo (por ejemplo en las cubas de almacenado bajo agitación) o de un modo continuo (por ejemplo por medio de una bomba dosificadora en la línea de almacenado de una fábrica de formol).

20 Los formoles que contienen un estabilizante de acuerdo con el invento pueden ser almacenados a una temperatura muy inferior a la que habitualmente es necesaria para la conservación de los mismos formoles no estabilizados. La temperatura de almacenado debe sin embargo permanecer superior a una temperatura límite impuesta por la concentración de la
25 solución acuosa de formaldehído, por la cantidad de estabilizante y la duración de almacenado.

30 Los formoles a estabilizar tienen por lo general una concentración en formaldehído que puede variar entre el 30 y el 67% en peso, preferentemente entre el 36 y el 55%. Pueden contener un cierto número de sustancias que provienen de la

1 preparación del formaldehído; las principales son el metanol
a razón del 0,2 al 10% en peso con relación al formol, el
ácido fórmico a razón del 0,01 al 0,2% en peso. El pH de
5 las soluciones acuosas de formaldehído se encuentra por lo
general comprendido entre 2 y 5, preferentemente comprendido
entre 2,5 y 3,5.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento sin li-
mitarlo.

EJEMPLO 1

10 En un matraz de 250 ml., equipado con un dispositi-
vo de reflujo y de agitación y situado en un baño provisto
de termostato, se introducen sucesivamente 72 g. de metil-
etilcetona, 85 g. de acetato de vinilo y 0,85 g. de peróxido
de benzoilo (generador de radicales libres), luego se calien-
15 ta a 70°C durante 5 horas. Al cabo de este tiempo la visco-
sidad de la mezcla reaccional, medida a 20°C, es de 15 cP.
Se enfria hasta temperatura ambiente, y luego se expulsa por
destilación a vacío (20-35° bajo 20 mm de mercurio) el exce-
so de metiletilcetona y de acetato de vinilo que no haya
20 reaccionado. Se recupera así aproximadamente 70 g de desti-
lado y se obtienen 84 g. de telómero en forma de un producto
resinoso que tiene una viscosidad de 68 poises a 20°C.

.A continuación se disuelven a 50°C 80 g del telómero
así obtenido en 300 ml de ácido acético glacial, se añaden
25 50 g de formol al 44% y 6 g. de ácido sulfúrico concentrado
(d = 1,83) y se calienta la mezcla a 75°C durante 7 horas.

Después de la reacción se deja enfriar, se neutraliza
parcialmente la solución mediante adición de 4 g. de hidróxi-
do sódico y precipita el polímero vertiendo la solución final
30 en 6 litros de agua a 4°C adicionada con 14 g. de hidróxido

1 sódico. Después de la filtración se lava el precipitado con agua destilada y se seca a vacío.

Después de la trituración, se obtienen 46 g de un polvo amarillo (a continuación llamado estabilizante T₁).

5 EJEMPLO 2

Se disuelven a 50°C 80 g. del telómero obtenido operando como en el primer párrafo del ejemplo 1 en 300 ml de ácido acético glacial. A continuación se añaden 50 g de formol al 44%, 6 g. de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,83) y 40 g. de agua oxigenada a 125 volúmenes, luego se calienta la mezcla a 75°C durante 7 horas y se termina como en el tercer párrafo del ejemplo 1. Se obtienen de este modo 40 g. de una pasta amarilla (a continuación denominada estabilizante T₂).

15 EJEMPLO 3

Se opera como en el primer párrafo del ejemplo 1, pero sustituyendo los 72 g de metiletilcetona por 86 g de 3-pentanona. Después de la destilación, se obtienen 55 g. de un telómero que tiene una viscosidad de 35 poises a 20°C.

20 Se disuelven 40 g de este telómero en 150 ml de ácido acético glacial, se añaden 25 g. de formol al 44% y 3 g. de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,83), y se calienta a 75°C durante 8 horas.

25 Después de neutralización parcial por adición de 2 g. de hidróxido sódico, se vierte la mezcla en 3 litros de agua a 4°C adicionada con 7 g. de hidróxido sódico, se filtra el precipitado, se lava y seca a vacío. Se obtienen 30 g. de un polvo color castaño, denominado a continuación estabilizante

30 T₃.

1 EJEMPLO 4

5 En un matraz de 250 ml, equipado con un dispositivo de reflujo y de agitación y colocado en un baño provisto de termostato, se introducen sucesivamente 16 g. de dietilfosfito, 85 g. de acetato de vinilo y 0,85 g. de peróxido de benzoilo, y luego se calienta a 70°C durante 2 horas. Se obtiene de este modo, sin tener que proceder a una destilación, 100 g. de un telómero que tiene una viscosidad de 400 poises a 20°C.

10 Se disuelven a 50°C 80 g. de este telómero en 300 ml. de ácido acético glacial, y luego se añaden 50 g. de formol al 44% y 6 g. de ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,83$), y se calienta a 70°C durante 7 horas. Después de enfriamiento, se añaden 4 g. de hidróxido sódico y se vierte la mezcla reaccional en agua a 4°C adicionada con 14 g. de hidróxido sódico y 40 g. de cloruro sódico. Después de filtración, lavado y secado, se obtienen 24 g. de un estabilizante (T_4) de acuerdo con el invento.

15 EJEMPLO 5

20 A una solución a 50°C de 80 g. del telómero obtenido como en el primer párrafo del ejemplo 4 en 300 ml de ácido acético glacial, se añaden 50 g. de formol al 44%, 6 g. de ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,83$) y 40 g de agua oxigenada a 125 volúmenes. Se calienta la mezcla durante 7 horas a 70°C, y luego se termina como en el ejemplo 4. De este modo se obtienen 30 g. de un estabilizante (T_5) de acuerdo con el invento.

25 EJEMPLO 6

30 Se opera como en el primer párrafo del ejemplo 1, pero sustituyendo los 72 g de metiletilcetona por 88 g. de

1 acetaldehído. Después de la destilación a vacío, se obtienen
77g. de un telómero que tiene una viscosidad de 300 poises
a 20°C.

5 A partir de 40 g. de este telómero, se opera como
en el segundo y tercer párrafos del ejemplo 3. Se obtienen
de este modo 20 g. de un polvo amarillo, denominado a con-
tinuación estabilizante T₆.

EJEMPLO 7

10 Se opera como en el primer párrafo del ejemplo 1,
pero sustituyendo los 72 g. de metiletilcetona por 36 g de
butiraldhído. Después de la destilación a vacío, se obtienen
63 g. de un telómero que tiene una viscosidad de 480 poises
a 20°C.

15 A partir de 40 g. de este telómero, se opera como
en el segundo y tercer párrafos del ejemplo 3. Se obtienen
así 24 g. de un polvo amarillo, denominado a continuación
estabilizante T₇.

EJEMPLO 8

20 Se opera como en el primer párrafo del ejemplo 1,
pero sustituyendo los 72 g. de metiletilcetona por 20 g. de
ciclohexanona. Después de la destilación a vacío, se obtie-
nen 65 g. de un telómero que tiene una viscosidad de 40 poi-
ses a 20°C.

25 A partir de 40 g. de este telómero, se opera como
en los segundo y tercer párrafos del ejemplo 3. Se obtienen
de este modo 22 g de un polvo amarillo denominado a continua-
ción estabilizante T₈.

EJEMPLO 9

30 Se opera como en el primer párrafo del ejemplo 4,
pero sustituyendo los 16 g de dietilfosfito por 20 g. de 2,4-

1 pentanodiona. Se obtienen de este modo 100 g aproximadamente de un telómero que tiene una viscosidad de 600 poises a 20°C.

5 A partir de 80 g. de este telómero, se opera como en el segundo párrafo del ejemplo 4. Después de filtración, lavado y secado, se obtienen 23 g. de un estabilizante (T₉) de acuerdo con el invento.

EJEMPLO 10

10 A una solución a 40°C de 40 g del telómero obtenido como en el primer párrafo del ejemplo 7 en 150 ml de nitrometano, se añaden sucesivamente 10 g. de paraformaldehído, 15 g. de agua y 3 g. de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,83). Se deja la mezcla bajo agitación durante 8 horas a 75°C, y luego se termina como en el último párrafo del ejemplo 3. Se obtienen de este modo 27 g. de un polvo amarillo (denominado a continuación estabilizante T₁₀).

EJEMPLO 11

20 Se procede como en el ejemplo 10 pero sustituyendo los 150 ml de nitrometano por 150 ml de acetonitrilo. Se obtienen entonces 24 g de un polvo amarillo, denominado a continuación estabilizante T₁₁.

25 Las características fisico-químicas de los estabilizantes preparados en los ejemplos 1 a 11 se dan en la tabla I que sigue. Las masas moleculares aparentes en número (\overline{M}_n) y en peso (\overline{M}_w) han sido medidas en la dimetilformamida por cromatografía sobregel permeable en las condiciones siguientes:

- 30 - columna: STYRAGEL 10⁶ Å (poliestireno de la firma WATERS (sociados))
- longitud de la columna: 1,25 m.
- concentración: 2% - caudal: 2 ml/mn

1 - presión: 42 barías - temperatura: 30°C.

El patrón de masas moleculares ha sido efectuado con relación a los patrones poliestireno.

T A B L A I

5

Estabilizante	Indice de saponificación.	Indice de OH	\overline{M}_n	\overline{M}_w
T ₁	211	93,4	58.000	100.000
T ₂	390	211	67.000	374.000
T ₃	241	73	54.000	63.000
10 T ₄	253	60,9	55.000	57.000
T ₅	366	159	61.000	275.000
T ₆	299	96,4	60.000	110.000
T ₇	267	94	18.000	34.000
T ₈	255	60	61.000	82.000
15 T ₉	310	74	57.000	103.000
T ₁₀	373	88	63.000	117.000
T ₁₁	358	115,4	60.000	187.000

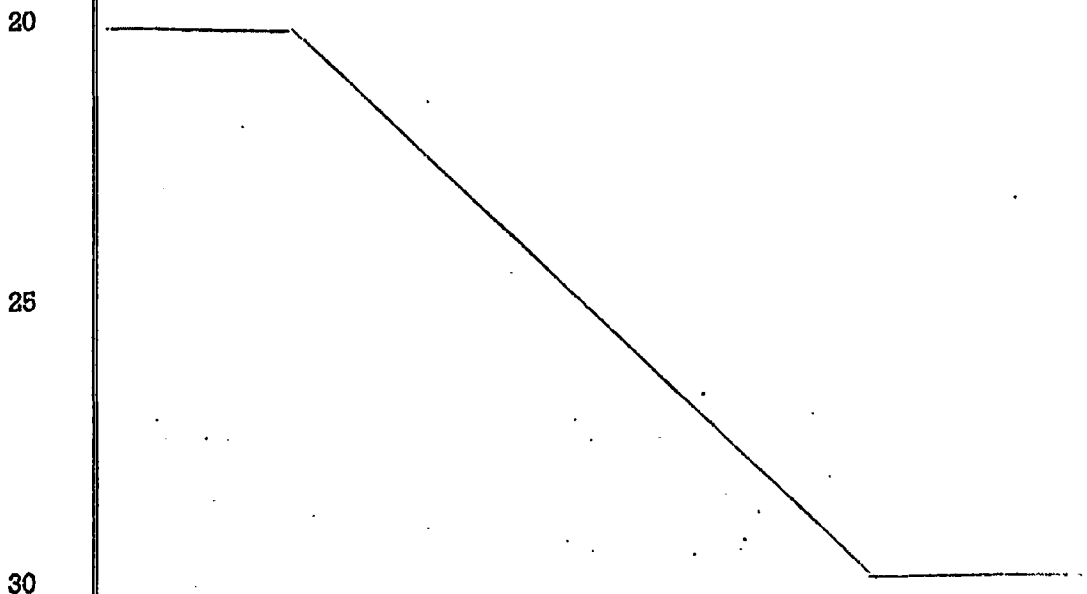
EJEMPLO 12

20 Los estabilizantes T₁, T₂.... T₁₁ preparados en los ejemplos 1 a 11 se disuelven en acetona operando de la forma siguiente: a 50 ml de acetona, se añaden 2,5 g de estabilizante sólido y se agita a 25°C durante una hora. Se obtienen soluciones límpidas cuya coloración puede oscilar del amarillo claro al castaño oscuro. El control de la concentración de estabilizante en las soluciones acetónicas se realiza del modo siguiente: Se toman 10 ml de solución y se introducen en una cápsula de vidrio previamente tarada de 6 cm de diámetro y 1,5 cm de altura; a continuación se introduce en esta cápsula en una cámara de vacío, se evapora el disolvente a 25

30 temperatura ambiente (20-25°C) bajo un vacío de 10 mm de mer-

1 curio durante una hora, y luego a 50°C de nuevo durante una hora; se deja enfriar y luego se pesa exactamente el residuo que queda en la cápsula.

5 A soluciones acuosas frescas de formaldehído al 55, 52, 51, 50, 49 y 48% en peso, con un pH igual a 2,9 y que contienen menos del 0,03% en peso de ácido fórmico y menos del 0,35% en peso de metanol, se añaden cantidades variables de soluciones acetónicas preparadas como anteriormente con el fin de obtener las concentraciones de estabilizante indicadas en la tabla II que sigue. Las soluciones estabilizadas así obtenidas se introducen a continuación en unos tubos de ensayo que se cierran herméticamente y se colocan en unos baños provistos de termostatos a temperaturas determinadas. A continuación se mide la estabilidad, es decir el tiempo que transcurre entre la puesta a temperatura y la aparición en el fondo del tubo de trazas de compuestos polímeros sólidos (depósito muy ligero de cristales o de copos blancos). Los resultados obtenidos se agrupan en la tabla II dada a continuación.



1

T A B L A II

Estabi- liza- nte.	Concentra- ción de estabili- zante % en peso	Concentra- ción en formal- dehído % en peso	Temperatura de conserva- ción. (°C)	Estabilidad
--------------------------	--	---	--	-------------

5

T ₁	0,0200	55	50	36 dias.
----------------	--------	----	----	----------

T ₁	0,0100	55	50	10 "
----------------	--------	----	----	------

T ₃	0,0150	52	40	30 "
----------------	--------	----	----	------

T ₇	0,0100	52	40	25 "
----------------	--------	----	----	------

10

T ₁	0,0025	51	40	37 "
----------------	--------	----	----	------

T ₄	0,0080	50	40	32 "
----------------	--------	----	----	------

T ₂	0,0080	50	40	10 "
----------------	--------	----	----	------

T ₆	0,0075	50	40	31 "
----------------	--------	----	----	------

T ₁	0,0003	50	40	6 "
----------------	--------	----	----	-----

15

T ₆	0,0200	50	31	8 "
----------------	--------	----	----	-----

T ₅	0,0150	50	31	10 "
----------------	--------	----	----	------

T ₁	0,0150	50	31	8 "
----------------	--------	----	----	-----

T ₁	0,0030	49	31	25 "
----------------	--------	----	----	------

T ₇	0,0200	48	31	31 "
----------------	--------	----	----	------

20

T ₃	0,0100	48	31	28 "
----------------	--------	----	----	------

T ₅	0,0100	48	31	12 "
----------------	--------	----	----	------

T ₈	0,050	44	19	5 "
----------------	-------	----	----	-----

T ₉	0,040	44	19	4 "
----------------	-------	----	----	-----

T ₁₀	0,025	44	20	5 "
-----------------	-------	----	----	-----

25

T ₁₁	0,035	44	19	~ 24 horas
-----------------	-------	----	----	------------

-	0	50	40	~ 1 hora
---	---	----	----	----------

-	0	50	31	~ 15 minutos
---	---	----	----	--------------

30

1 EJEMPLO 13

5 Operando como en el ejemplo 12, se estabiliza por medio del estabilizante T_1 unas soluciones acuosas de formaldehído con una concentración en formaldehído comprendida entre el 40 y el 44% en peso, teniendo estas soluciones un pH de 3,0 y conteniendo por lo menos 0,015% en peso de ácido fórmico y menos del 0,4% en peso de metanol. La tabla III que sigue agrupa los resultados obtenidos.

T A B L A III

10	Concentra ción de estabili- zante T_1 (% en peso)	Concentra ción de formaldehí do (% en peso)	Temperatura de conserva ción (°C)	Estabilidad
	0,0025	44	19	14 días
15	0,0075	44	19	> 60 días
	0,0035	44 *	19	> 45 días
	0,0010	43	13	3 días
	0,0030	43	19	40 días
	0,0007	42	19	5 días
20	0,0015	42	19	> 30 días
	0,0050	42	13	4 días
	0,0100	42	13	29 días
	0,0005	41	19	36 días
	0,0015	41	13	4 días
25	0,0035	41	13	> 30 días
	0,0005	40	13	4 días
	0,0015	40	13	> 30 días
	0	44	19	< 1 hora
	0	40	13	< 1 hora

30 * Formol conteniendo un 1% en peso de metanol.

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la preparación de un estabilizante para soluciones acuosas de formaldehído, caracterizado porque consiste

10 a) en telomerizar el acetato de vinilo por medio de un agente telógeno no halogenado en presencia de un generador de radicales libres, encontrándose comprendida la relación molar telógeno/acetato de vinilo entre 0,01 y 4, luego

15 b) después de la destilación eventual del acetato de vinilo y del agente telógeno que no ha reaccionado, en acetalizar parcialmente el telómero formado, por medio de formaldehído en un disolvente orgánico de fórmula: $\text{CH}_2\text{-R}$ en donde R representa el grupo nitro, ciano o de preferencia carboxi, y en presencia de un ácido mineral fuerte, encontrándose comprendida la relación molar formaldehído/acetato de vinilo incorporada inicialmente entre 0,2 y 1 de preferencia entre 0,3 y 0,8 y por último

20 c) en aislar el telómero parcialmente acetalizado así obtenido, por precipitación en agua alcalina.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente telógeno no halogenado es:

- una cetona, encontrándose comprendida la relación molar cetona/acetato de vinilo entre 0,3 y 2, en particular entre 0,5 y 1,5;

- un aldehído que tiene por lo menos 2 átomos de carbono, encontrándose comprendida la relación molar aldehído/acetato de vinilo entre 0,25 y 4, en particular entre


30

1 0,5 y 3; 6

- un fosfito orgánico, encontrándose comprendida la relación molar fosfito orgánico/acetato de vinilo entre 0,03 y 1; en particular entre 0,1 y 0,5.

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el agente telógeno es la metiletilcetona, la 3-pentanonona, el acetaldehído, el butiraldehído o el fosfito de dietilo.

10 4.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la telomerización (a) se realiza por calentamiento a una temperatura comprendida entre los 40 y 90°C, preferentemente entre los 65 y 75°C, durante 1 a 10 horas, preferentemente de 2 a 8 horas.

15 5.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la acetalización parcial (b) del telómero se realiza en el ácido acético glacial.

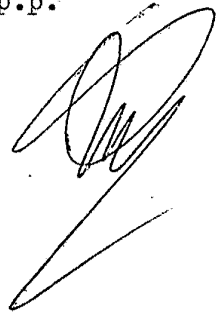
20 6.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la acetalización parcial (b) del telómero se realiza a la presión atmosférica a una temperatura comprendida entre 20 y 90°C, preferentemente entre 70 y 80°C, durante una duración de 4 a 24 horas, preferentemente de 6 a 8 horas.

25 7.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la acetalización parcial (b) se realiza bajo barboteo de aire o de oxígeno o en presencia de un peróxido.

30 8.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTABILIZANTE PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE FORMALDEHIDO.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de veintidos pági-
nas mecanografiadas.

5 Madrid, 17 de Diciembre de 1976
BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30

