



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 698**

51 Int. Cl.:  
**C07D 251/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05700875 .7**

96 Fecha de presentación : **13.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1709013**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2006**

54 Título: **Método continuo para preparar melamina altamente metiolada y resinas eterificadas de melamina-formaldehído.**

30 Prioridad: **19.01.2004 DE 10 2004 002 849**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.11.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Hittinger, Christel;**  
**Schneider, Jörg;**  
**Scherr, Günter;**  
**Reif, Martin;**  
**Robert, Alain;**  
**Schupp, Hans;**  
**Eichfelder, Andreas y**  
**Hirsch, Stefan**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 698 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método continuo para preparar melamina altamente metilolada y resinas eterificadas de melamina-formaldehído

La invención se refiere a un método para preparar melamina altamente metilolada y a compuestos altamente metilolados polieterificados con alcanol.

- 5 La preparación de compuestos de melamina polimetilolados polieterificados con alcanol es conocido en general y se describe a manera de ejemplo en Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie (Enciclopedia Ullmann de la química industrial), 4. Edición, Volumen 7, página 403 y siguientes.

10 En la preparación se procede en varios pasos: primero se hace reaccionar melamina con formaldehído en medio acuoso básico para formar compuestos de melamina polimetilolados, entre otros hexametilmelamina (HMM) y en pequeñas porciones oligómeros correspondientes, que contienen 2 o 3 unidades estructurales derivadas de melamina, los cuales están enlazados entre sí por puentes de metileno o éter de metileno. A esta mezcla de reacción se adiciona alcanol y se ajusta el valor de pH a 3 hasta 5 y se eterifican los grupos metilol de la melamina polimetilolada o de los oligómeros correspondientes.

15 Sin embargo, este método está afectado con la siguiente desventaja: En el primer paso (metilolación) se suspende un sólido (melamina) en solución de formaldehído y la reacción tiene lugar en la solución. Al preparar derivados de melamina-aldehído altamente metilolados, en otro rumbo de la metilolación, por precipitación de HMM surge una mezcla de reacción parcialmente solidificada, de manera no homogénea. El contenido de sólido aumenta por lo regular al descender el contenido de agua y la temperatura, de tal modo que las mezclas de reacción correspondientes ya no se entremezclan totalmente con dispositivos clásicos para revolver al usar soluciones altamente concentradas de formaldehído. Principalmente al adicionar a continuación el alcanol, se precipitan más cantidades de HMM, de tal modo que durante la adición de alcanol por lo regular se logra el máximo de la carga para el dispositivo para revolver.

20

25 La utilización de agua como agentes de dilución o el uso de formaldehído de baja concentración repercutiría ventajosamente en la capacidad para revolver y bombear las mezclas, aunque un procedimiento de este tipo repercutiría desventajosamente en la reacción de eterificación que va seguidamente. Esto puede efectuarse tanto más eficientemente cuanto menos agua esté contenida en la mezcla de reacción, puesto que esta "reacción de eterificación" es una reacción de equilibrio con formación de agua en el lado del producto.

30 A manera de ejemplo, la DE-A 23 35 299 describe un proceso para la producción de resinas eterificadas de melamina-formaldehído. En el ejemplo 3 se divulga que HMM se produce de manera continua a partir de melamina y paraformaldehído. La eterificación se realiza de tal manera que este producto se introduce a una mezcla de propanol y ácido sulfúrico. Después de la eterificación se filtra el producto y se evapora el alcohol excesivo. Lo desventajoso de este método es el empleo del costoso paraformaldehído, lo cual en comparación con las soluciones acuosas de formaldehído solo desempeña un papel secundario.

35 Aún mas, en la patente británica No. GB 1 030 268 se describe un método para producir HMM eterificado con metanol usando paraformaldehído, en cuyo caso el grado de eterificación se encuentra en promedio estadístico entre 4,85 y 5,15. En el ejemplo 1 se divulga un método de preparación que comprende dos etapas de eterificación además de una etapa de metilolación.

US 4,293,692 describe un método continuo para preparar resinas de melamina completamente metiloladas, completamente metiladas, en cuyo caso la reacción de metilolación se realiza en dos etapas.

40 El objetivo de la invención era proporcionar un método simplificado para producir melamina polimetilolada compuestos de melamina polimetilolados, polieterificados con alcanol, como por ejemplo hexametoximetilmelamina. En el método, de manera ventajosa, el contenido de agua de las mezclas de reacción debía ser lo más bajo posible. Además, de manera ventajosa, el proceso debía ser capaz de emplearse a escala industrial y realizable usando materias primas económicas, fácilmente accesibles en la industria y un procedimiento sencillo, económico.

45

Conforme a esto, se encontró un método para preparar metilamina polimetilolada mediante reacción de melamina con formaldehído en el cual la reacción de metilolación se realiza de manera continua en presencia de un catalizador en un reactor de amasamiento y la melamina y el formaldehído se emplean en una proporción molar de 1:4 hasta 1:10.

50 Particularmente se prefiere emplear melamina y formaldehído en una proporción molar de 1:7 hasta 1:10.

El formaldehído se usa de manera ventajosa como una solución acuosa de formaldehído al 35 hasta al 95 por ciento en peso, principalmente una solución acuosa de formaldehído al 40 hasta al 70 por ciento en peso. Opcionalmente, a partir de soluciones de formaldehído de baja concentración (20-40 %) también pueden generarse soluciones de formaldehído altamente concentradas (40-70 %) directamente antes de la entrada al reactor. De manera ventajosa, la melamina se emplea como un sólido. Opcionalmente, la melamina puede mezclarse con el formaldehído antes de introducirse al reactor de amasamiento.

La reacción de metilolación puede realizarse con catálisis ácida o básica. Estos catalizadores se dosifican usualmente de manera correspondiente al rango de valores deseado de pH. De manera preferida tiene lugar una dosificación automática/automatizada, controlada por pH, de los hidróxidos o ácidos. Como catalizadores se usan preferiblemente bases, ventajosamente hidróxidos de metal alcalino-térreo o de metal alcalino, principalmente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en forma de sus soluciones acuosas, o sales de metal alcalino como carbonato de sodio o tetraborato de sodio.

La reacción de metilolación en el reactor de amasamiento se realiza ventajosamente a un valor de pH de 6 a 12, preferible de 8 a 10. La temperatura se encuentra regularmente en 40 a 120°C. La reacción de metilolación se realiza usualmente durante 2 hasta 90 minutos, preferible de 5 hasta 30 minutos. Ventajosamente se obtiene melamina altamente metilolada con un grado de metilolación de 4 hasta 6, preferible de 4,6 a 5,8. El grado de metilolación describe la proporción de incorporación de los grupos formaldehído a la molécula fundamental de melamina. El grado de metilolación aumenta de manera conocida a tiempo igual de reacción con temperatura de reacción creciente o a temperatura de reacción igual con tiempo de reacción creciente. Mediante la variación de estos dos parámetros por medio de pre-ensayos sencillos, el experto en la materia puede determinar el tiempo o la temperatura de reacción que se requiere para lograr un determinado grado de metilolación. La melamina metilolada es altamente viscosa y tiene una masa de reacción parcialmente solidificada.

Como reactores de amasamiento son adecuados, principalmente, reactores de un eje o de dos ejes, que pueden calentarse o enfriarse, como por ejemplo amasadores de la empresa List o Buss. Se prefieren amasadores con un auto-limpiamiento de los ejes y las paredes, principalmente aquellos amasadores con un auto-limpiamiento al 100 %. Ventajosamente, en los reactores de amasamiento no tiene lugar una retromezcla axial, o tiene lugar una pequeña. El nivel de potencia de los amasadores se encuentra ventajosamente en 0,1 a 0,8 kWh/kg.

Los amasadores están divididos opcionalmente en varias secciones, por ejemplo, en una sección de mezcla y una de entrada, la cual tiene unidades de dosificación para líquidos y sólidos, en una sección de reacción que tiene tiempos de residencia de al menos típicamente 2 minutos hasta dos horas, preferible hasta una hora y en una sección de descarga que tiene mecanismos de descarga.

En la sección de reacción se encuentran ventajosamente varios intercambiadores de calor así como, por ejemplo, aparatos de destilación con reflujo los cuales miden y controlan las temperaturas. Además, el contenido de agua en el sistema melamina-formaldehído puede controlarse mediante la corriente de vapores.

La descarga desde el reactor de amasamiento puede efectuarse, por ejemplo, mediante una barrera de rebose regulable en la altura, mediante una válvula de descarga, una compuerta de pistón o mediante un tornillo sinfín sencillo o doble sin espacio muerto. Aquí se prefiere una disposición compactamente engranada del tornillo sinfín. La descarga se efectúa de manera continua.

A la reacción de metilolación puede seguir una reacción de eterificación para formar una melamina polimetilolada, polieterificada con alcohol. En el caso de una eterificación subsiguiente, la melamina polimetilolada se descarga continuamente de manera ventajosa desde el reactor de amasamiento.

Antes o durante la entrada de la melamina polimetilolada al medio de eterificación, la metilolmelamina puede someterse opcionalmente a un paso de homogeneización. La homogeneización puede efectuarse con ayuda de un aparato que funciona según el principio de rotor-estator con alta frecuencia. La melamina metilolada descargada se envía de manera preferida por varios rotores sucesivos que giran con alta frecuencia, en cuyo caso el grado de trituración puede ajustarse con el ancho del espacio entre los rotores y los estatores. Los aparatos adecuados son ofrecidos por las empresas Ika y Ystral, entre otras; por ejemplo, Dispax® (marca registrada) de la empresa Ika.

Después de la reacción de la metilolación y opcionalmente del paso de homogeneización, resulta de manera ventajosamente continua la melamina metilolada en un reactor en el que el alcohol está presente en exceso. De manera ventajosa, el alcohol debe estar presente en una proporción hacia la melamina polimetilolada de al menos 5-50:1, preferible de 10-30:1. El reactor de eterificación puede componerse de uno o de varios reactores de tubos, de una cascada de tanques con dispositivo de mezcla o de una combinación de tanques con dispositivo de mezcla y uno o varios reactores de tubos. La eterificación también puede realizarse en reactores de tandas intercambiables; es decir, en reactores dispuestos en paralelo uno al otro.

El alcohol es ventajosamente un alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o una mezcla de diferentes alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente como alcohol se emplea metanol. La cadena de C de los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> también puede contener opcionalmente O, N, S, grupos funcionales que contienen Si. Por ejemplo, grupos funcionales, como los grupos alcohol, amino, carbonatos, uretano y/o ésteres, pueden interrumpir la cadena de C o incorporarse en sus extremos. El paso de

5 eterificación se cataliza preferiblemente con ácido. Como ácidos se consideran ácidos minerales como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido nítrico, pero también ácidos inmovilizados como, por ejemplo, resinas ácidas de intercambio iónico. El valor de pH se encuentre de manera típica en 1 a 6, preferible en 2 - 5. La temperatura de reacción se encuentra por lo regular en 50°C hasta la temperatura de ebullición del alcohol empleado.

La eterificación puede efectuarse opcionalmente en varias etapas. El proceso de eterificación puede conducir a

10 melaninas polimetiloladas total o parcialmente eterificadas. Es posible un almacenamiento del producto parcialmente eterificado. Entre los pasos de eterificación o durante o después de un almacenamiento, el agua puede retirarse por medio de destilación o mediante un agente para secar (tamiz molecular, sulfato disódico) o empleando membranas. Al primer paso de eterificación en el reactor de tubo o en el tanque con dispositivo de mezcla también pueden seguir

15 opcionalmente varios pasos de eterificación en diferentes reactores (tanque con mezclador o reactor de tubo). Después de los últimos pasos de eterificación, opcionalmente también después de los pasos previos de eterificación, pueden seguir destilaciones continuas usando evaporadores adecuados (por ejemplo: evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, tanque con intercambiadores de calor externo, etc.). Usando un tanque con mezclador, en un primer paso se obtienen ventajosamente compuestos de melamina eterificados solo parcialmente. Según la necesidad, pueden continuar otros pasos de eterificación que se realizan de manera

20 ventajosa en un reactor de tubo.

Según la necesidad, la melamina metilolada eterificada puede filtrarse y/o concentrarse y/o la viscosidad del producto puede ajustarse adicionando solventes (por ejemplo agua, alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o compuestos de hidrocarburos alifáticos o aromáticos).

La melamina eterificada y metilolada, generada de esta manera tiene usualmente una viscosidad de 1500 a 80000,

25 preferiblemente 3000-10000 mPas. La proporción melamina : grupos eterificados de formaldehído se encuentra en promedio, de manera ventajosa, entre 1:4 y 1:6, preferible entre 1:4,7 y 1:5,8. El contenido de monómeros es por lo regular de 20 a 98%, preferible de 30 a 70%. Los componentes principales son, de manera típica, derivados mono- y binucleares, altamente metilolados y eterificados, principalmente hexametoximetilolmelamina.

Los compuestos de melamina eterificados y metilolados, preparados según este método son adecuados

30 principalmente como sistemas de reticulación en productos de recubrimiento como las lacas.

La ventaja del proceso de la invención está en que, por una parte, pueden usarse materias primas económicas, es decir solución acuosa de formaldehído altamente concentrada, las cuales en una reacción de metilolación en un tanque con agitador conducirían a compuestos de melamina parcialmente solidificadas, inmanejables; por otra parte,

35 utilizando formaldehído altamente concentrado puede minimizarse el agua que obstaculiza la reacción de eterificación.

En el método de la invención para preparar melaninas metiloladas eterificadas puede prescindirse de un aislamiento de la melamina metilolada. Además, el volumen de reacción puede reducirse en comparación con el proceso por tandas. Además, puede controlarse fácilmente una calidad de producto homogénea y puede ajustarse altos grados de eterificación.

#### 40 **Ejemplo:**

Un reactor de amasamiento de 250 ml con herramientas de amasamiento capaces de calentarse y camisa se cargó con un flujo de alimentación de 394,9 g/h de una solución acuosa de formaldehído al 60 por ciento en peso (mezclado con 0,73 g de bórax y ajustado a un pH de 8,5-8,8 con hidróxido de sodio al 30 por ciento). Mediante la

45 dosificación de sólidos que va a continuación, en la sección de mezcla del amasador se dosifican 99,6 g/h de melamina sólida. A la sección de mezcla siguió una zona de calentamiento en la que la mezcla se precalentó a cerca de 60°C. En la etapa de reacción a continuación, la cual estaba provista con un condensador de reflujo, enfriando y manteniendo una proporción adecuada de reflujo, la temperatura se mantuvo a cerca de 100 °C. Después de un tiempo de residencia de aproximadamente 15 minutos, la mezcla de reacción se introduce mediante un tornillo sinfín de descarga fuera del reactor directamente a un sistema de tanque operado de manera continua.

50 Este tanque se carga con un flujo de alimentación de 252,8 l de metanol (acidificado con 3,5 ml de ácido nítrico al 30 por ciento en peso) a 60°C. Después de un tiempo promedio de residencia de cerca de 30 min (tiempo mínimo de residencia 15 minutos) la mezcla se introdujo a un reactor de tubo conectado a continuación el cual se cargó con un flujo de alimentación de 800 ml/h de metanol (pH de 3,8, temperatura 60°C). Después de un tiempo promedio de residencia de 60 min, la mezcla se condujo directamente a dos evaporadores de película descendente conectados

55 en sucesión (p<sub>1</sub> 1bar, p<sub>2</sub> 100 mbar). Después de filtrar se analizó el producto mediante HPLC: contenía 20 por ciento de área (HPLC) de hexametoximetilolmelamina, así como otros componentes altamente

metilolados/eterificados. La concentración total de los monómeros se encontraba en 60 por ciento de área (HPLC-GPC).

## REIVINDICACIONES

1. Método para preparar melamina polimetilolada mediante reacción de melamina y formaldehído, caracterizado porque la reacción de metilolación se realiza continuamente en presencia de un catalizador en un reactor de amasamiento y por que la melamina y el formaldehído se emplean en una proporción molar de 1:4 a 1:10.
- 5 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el formaldehído se emplea como una solución acuosa de formaldehído de 35 hasta 95 por ciento en peso.
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la reacción de metilolación se realiza a una temperatura de 40 a 120°C.
- 10 4. Método según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la reacción de metilolación se realiza por 2 hasta 90 minutos.
5. Método según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como reactor de amasamiento se emplea un amasador de uno o dos ejes, capaz de calentarse y enfriarse.
6. Método según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la melamina metilolada tiene un grado de metilolación de 4,0 hasta 6,0.
- 15 7. Método para preparar melamina polimetilolada, polieterificada con alcanoles caracterizado porque
  - (i) la reacción de metilolación se realiza de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6,
  - (ii) la melamina metilolada se descarga del reactor de amasamiento de manera continua y
  - (iii) la melamina metilolada descargada se introduce continuamente a un reactor y se hace reaccionar con un alcohol que está presente en exceso.
- 20 8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque la descarga continua según el paso (ii) se efectúa por medio de un rebose, mediante una válvula de descarga, una compuerta de pistón o mediante un tornillo sinfín, sencillo o doble.
9. Método según las reivindicaciones 7 o 8, caracterizado porque la eterificación se realiza según el paso (iii) de manera continua.
- 25 10. Método según las reivindicaciones 7 hasta 9, caracterizado porque la eterificación se realiza según el paso (iii) en un aparato seleccionado del grupo que se compone de reactores de tandas intercambiables, de una cascada de tanques, de uno o más reactores de tubo y de un tanque con reactor conectado a continuación y conduce a melamina parcial o totalmente eterificada, polimetilolada.
- 30 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque la eterificación se conduce según el paso (iii) por varias etapas con destilación provisional hacia la melamina polimetilolada parcial o completamente eterificada.
12. Método según las reivindicaciones 7 hasta 11, caracterizado porque la melamina metilolada descargada del reactor de amasamiento se somete a un proceso de homogeneización antes de la entrada al reactor de eterificación.