

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 416**

51 Int. Cl.:

C08G 12/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2006 E 06830434 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1960445**

54 Título: **Condensados de melamina-formaldehído eterificados con elevado contenido de materia sólida y baja viscosidad**

30 Prioridad:

09.12.2005 DE 102005058855

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.04.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**EICHFELDER, ANDREAS;
EHRHARDT, RAINER;
REIF, MARTIN;
RÜBA, EVA;
SCHERR, GÜNTER;
SCHNEIDER, JÖRG y
WEILACHER, DIETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 456 416 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

Condensados de melamina-formaldehído eterificados con elevado contenido de materia sólida y baja viscosidad

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de condensados de melamina-formaldehído eterificados, a los condensados de melamina-formaldehído eterificados y a su uso. En particular se refiere a un procedimiento adecuado que influye sobre la proporción de componentes mononucleares con un grado de sustitución < 6 en los condensados de melamina-formaldehído, con lo que se puede influir en sus estructuras, reactividades y viscosidades. Aquí con un componente mononuclear se designa una unidad estructural molecular de melamina y con grado de sustitución el número de los hidrógenos de los grupos amino de la unidad estructural molecular de melamina (anillo de melamina) intercambiados por la reacción con formaldehído.

10 Los condensados de melamina-formaldehído eterificados son conocidos y están descritos por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV-2, 1963, páginas 319 a 409 así como en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 1953, volumen 3, páginas 487 a 489; como término sinónimo se usa también resina de melamina, condensados de resina de melamina o condensados de resina de melamina-formaldehído.

15 La necesidad industrial de condensados de melamina-formaldehído eterificados ha aumentado fuertemente. Frecuentemente se usan condensados de melamina-formaldehído eterificados como reticulantes de aminoplásticos en combinaciones de lacas, como reticulantes para látex que contienen grupos hidroxilo y ligantes en dispersión, para la fabricación de esteras prensadas, como componente de adhesivos resistentes al agua para el encolado de chapas de madera, en la fabricación de laminados, perfiles de encolar para rebordes y en la conformación de superficies de laminados. Igualmente los condensados de melamina-formaldehído eterificados se utilizan en la industria papelerera para la impregnación y recubrimiento de papel.

Para las variadas aplicaciones en los campos anteriormente indicados se desean dureza superficial, resistencia a los arañazos, resistencia al calor seco, resistencia al vapor de agua, fuerza adhesiva y elasticidad de las resinas de melamina formadas y endurecidas por un proceso de endurecimiento producido por acción de ácido y/o calor.

25 La producción de condensados de melamina-formaldehído eterificados es conocida p. ej. por el documento DE-A 25 16349 y el US-A 4,425,466, en la que se hace reaccionar melamina con formaldehído y alcoholes en presencia de ácidos orgánicos fuertes a 80 a 130 °C.

30 Además de esto es conocido por el estado de la técnica una serie de procedimientos de producción de condensados de resina de melamina-formaldehído en los que se han basado distintos requisitos. Así, el documento DE-A 102 61 804 describe un procedimiento de síntesis directa para la producción de condensados de resina de melamina con una masa molar media de 500 a 50.000 que están libres de grupos hidroximetileno unidos a los anillos de triazina y los grupos -NH-CH₂-O-CH₂-NH que unen los anillos de triazina.

35 Otras publicaciones, por ejemplo los documentos DE-A 100 07 951 y EP-A 0 385 225 se refieren a las estabilidades en almacenamiento de los condensados de melamina-formaldehído o a su conductividad así como a su idoneidad para el recubrimiento de materiales de madera.

40 El documento DE-A 32 16 927 describe una solución de resinas de melamina que están constituidas por al menos 80% en peso de melamina y formaldehído en relación molar de 1 : 1,5 a 1 : 4 y que contienen de 1 a 20% en peso, referido al contenido de materia sólida de la resina de melamina, de un disulfito alcalino. A este respecto en el Ejemplo 1 se recomienda que en la condensación de la melamina y del formaldehído que da las resinas de melamina en solución acuosa se vigilen las viscosidades que se produzcan. Las resinas de melamina así producidas, que están recomendadas para la fabricación de hilos y fibras, presentan una viscosidad de más de 10.000 mPas.

45 El documento WO 01/60882 A describe una composición de un reticulante de alcoximetilmelamina que contiene derivados monoméricos de alcoxi C₁ a C₈ - metilmelamina, de 5% a 50% de derivados oligoméricos de alcoxi C₁ a C₈ - metilmelamina. Esta composición es líquida a temperatura ambiente. La preparación de los derivados de alcoximetilmelamina se realiza por metilolación de melamina con formaldehído en condiciones básicas de pH ≥ 8, formándose un producto intermedio de metilación en forma sólida, eterificación de la metilolmelamina con metanol en condición ácida de pH ≤ 5, T = 25 °C a 70 °C, aumento del grado de alquilación mediante una eterificación de varias etapas y adición de metanol en exceso 10 : 1 a un pH < 5.

50 El documento GB 1 030 268 da a conocer un procedimiento para la producción de mezclas líquidas, estables de hexametilolmelamina eterificada por metilación de hexametilolmelamina con un grado de metilación medio de 4,85 a 5,15. Además se da a conocer un procedimiento de producción en el que además de una etapa de metilolación

están indicadas dos etapas de eterificación. No se encuentra ninguna indicación a otra etapa de metilolación.

El documento WO 2005/068441 A1 describe un procedimiento para la producción de melamina metilolada varias veces y de compuestos de melamina metilolada varias veces eterificados con alcohol varias veces, llevándose a cabo la reacción de metilolación en un reactor de amasado. La melamina metilolada se descarga a continuación del reactor de amasado en continuo y se hace reaccionar en otro reactor con un alcohol presente en exceso, conduciendo la eterificación a través de varias etapas con destilación intermedia a una melamina metilolada varias veces parcial o totalmente eterificada.

Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de condensados de resina de melamina-formaldehído eterificados que se caractericen en particular por un elevado contenido de materia sólida y una baja viscosidad.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la producción de condensados de melamina-formaldehído eterificados en el que

(a) en un primer paso de reacción se lleva a cabo a 40 a 100 °C una metilolación de melamina con formaldehído en una relación molar de 1 : 6 a 1 : 15 a un valor del pH > 7, utilizándose el formaldehído en forma de una solución acuosa al 30 a 85% en peso;

(b) en un segundo paso de reacción se lleva a cabo una eterificación del producto intermedio de hidroximetilación resultante del paso (a) a 40 a 120 °C en presencia de un alcohol C₁-C₄ a un valor del pH < 4,5;

(c) en un tercer paso de reacción la mezcla de reacción del paso (b) se ajusta a un valor del pH > 10 por adición de una base inorgánica, con lo que tienen lugar otras hidroximetilaciones, y a continuación se eliminan los componentes volátiles mediante al menos un paso de destilación, después de lo cual el valor del pH debe ascender además a > 10;

(d) los pasos de reacción (b) y (c) se repiten al menos una vez, resultando por el exceso presente de formaldehído otros pasos de hidroximetilación.

Con el formaldehído utilizado en exceso en el procedimiento conforme a la invención para la producción de condensados de melamina-formaldehído es posible una hidroximetilación en todos los pasos de reacción. Los condensados de melamina-formaldehído producidos conforme a la invención presentan un elevado grado de hidroximetilación y eterificación. Además de esto existe una relación entre grado de eterificación y viscosidad. Los condensados de melamina-formaldehído con una pequeña proporción de componentes mononucleares con un grado de sustitución próximo a 6 presentan una proporción pequeña de grupos amino no sustituidos y muestran propiedades de viscosidad adecuadas.

Preferentemente la melamina en el procedimiento conforme a la invención se utiliza como sólido. El formaldehído se utiliza en forma de una solución acuosa al 30 a 85% en peso, preferentemente al 40 a 60% en peso. A este respecto se utilizan ventajosamente por mol de melamina de 6 a 15 mol, preferentemente de 7 a 10 mol, de formaldehído.

La metilolación de la melamina se realiza adecuadamente a temperaturas de 40 a 100 °C, preferentemente de 60 a 85 °C. La metilolación de la melamina puede iniciarse en su mezcla con el componente formaldehído. La metilolación se lleva a cabo a un valor del pH > 7, preferentemente a un valor del pH de 8 a 10. El ajuste del valor del pH puede realizarse con una base inorgánica, por ejemplo lejía de sosa, lejía de potasa o aminas, por ejemplo monoetanolamina, trietilenamina. Dado el caso la mezcla de reacción se tampona, por ejemplo con bórax. La metilolación se efectúa habitualmente a presión normal, pudiendo llevarse a cabo también a presión, en general a una presión de 50 a 1000 kPa.

En el segundo paso de reacción subsiguiente, es decir la primera etapa de eterificación, se eterifica el producto intermedio de hidroximetilación obtenido en la etapa de metilolación a un valor del pH > 4,5 en presencia de un alcohol C₁-C₄. Preferentemente como alcohol para la eterificación se usa metanol. A este respecto puede p.ej. añadirse el producto intermedio de hidroximetilación en metanol ácido, es decir una mezcla de metanol/agua con un valor del pH ácido, con un exceso de metanol preferido en relación melamina:metanol de 1:7 a 1:50, preferentemente de 1:7 a 1:25 por paso de eterificación. Como alternativa puede añadirse el producto intermedio de hidroximetilación en metanol y el valor del pH se ajusta primeramente por adición de un ácido adecuado, por ejemplo HNO₃, H₂SO₄, HCl o ácido metanosulfónico, a un valor del pH en el intervalo de 2,5 a 3,5.

La eterificación se efectúa a este respecto a temperaturas entre 40 y 120 °C, preferentemente de 50 a 80 °C y presiones reinantes entre 50 y 1000 kPa, preferentemente entre 100 y 300 kPa. El tiempo de reacción puede variar

entre 10 y 20 minutos, preferentemente asciende a 20 a 60 minutos.

La mezcla de reacción presente después de la primera etapa de eterificación se ajusta a continuación a alcalinidad por adición de una base inorgánica adecuada, por ejemplo solución acuosa de NaOH o KOH, con lo que tienen lugar otras hidroximetilaciones. Se ajusta un valor del pH > 10, preferentemente se encuentra en un intervalo de > 10 a 11.

La mezcla de reacción presente después de la eterificación, preferentemente una solución metanólica de condensado de melamina-formaldehído, se somete a continuación a al menos un paso de destilación. De este modo se eliminan los componentes volátiles, en particular el metanol en exceso. Preferentemente este paso de destilación puede llevarse a cabo como destilación a vacío, reinando presiones de 1000 a 0,1 hPa, preferentemente de 1000 a 10 hPa y temperaturas de 30 a 70 °C.

Puede seguir otro paso de destilación, con lo que puede eliminarse una parte del agua y del formaldehído en exceso.

Para conseguir ahora una transformación lo más completa posible de la melamina hasta la hexahidrometilmelamina es conocido por el estado de la técnica el llevar a cabo otros pasos de metilación y eterificación con un ajuste correspondiente a un valor del pH alcalino y adición de 0,01 - 3 mol, preferentemente de 0,01 - 1 mol, de formaldehído por mol de melamina, durante un tiempo de 10 a 120 min, preferentemente de 10 a 60 min, temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente de 30 a 70 °C y presiones de 50 a 1000 kPa, preferentemente de 100 a 300 kPa. A este respecto pueden usarse para los ulteriores pasos de eterificación los mismos o distintos alcoholes, con lo que se forman productos eterificados mixtos. Pueden seguir pasos de concentración mediante pasos de destilación. Con un grado de hidroximetilación creciente de la melamina el sistema resulta sin embargo difícilmente manejable. En particular un modo de proceder en tanque se hace cada vez más difícil por aumentar la viscosidad de la mezcla de reacción hasta que ya no es realizable. La proporción de hexahidroximetilmelamina presente como materia sólida, que conforme a la invención debe ser lo mayor posible, solo puede entremezclarse difícilmente con un agitador.

Las reacciones se llevan a cabo preferentemente en un tanque agitado, pudiendo conseguirse un mezclado suficiente en el sistema con una elección adecuada del agitador utilizado y del aporte de energía.

En una forma de realización conforme a la invención resultan por el exceso de formaldehído presente preferentemente en la primera etapa de eterificación otros pasos de hidroximetilación.

A este respecto se ha mostrado que el metanol presente en el producto intermedio de hidroximetilación reduce fuertemente la reactividad del formaldehído debido a una formación de hemiacetal que tiene lugar. Por consiguiente la hidroximetilación se diseña con vistas a un grado de sustitución elevado especialmente efectivo si el metanol en exceso se elimina previamente de la solución mediante un paso de destilación adecuado. Además de esto la hidroximetilación se efectúa en particular en un intervalo de pH alcalino. Sin embargo se ha mostrado que probablemente debido a una reacción de Cannizzaro, es decir del desproporcionamiento del formaldehído en metanol y ácido fórmico, el valor del pH baja durante una etapa de destilación para la eliminación del metanol. Además del efecto sobre el valor del pH de la solución se reduce igualmente la proporción del formaldehído disponible.

Para el procedimiento conforme a la invención es por lo tanto importante que después de la eliminación del metanol mediante un paso de destilación el valor del pH de la mezcla de reacción ascienda a > 10. Esto puede conseguirse añadiendo antes de la destilación del metanol la base suficiente para que pueda mantenerse un valor del pH correspondiente. Como alternativa puede preverse una dosificación de base adicional durante y/o después de la destilación del metanol.

Además de esto se ha mostrado que un proceso de destilación rápido es especialmente adecuado para mantener el valor del pH durante la destilación del metanol en el intervalo alcalino deseado.

Como especialmente adecuado la destilación se lleva a cabo en evaporadores de película descendente, evaporadores de capa delgada, p.ej. evaporadores de capa delgada de SAMBAY. Este último tipo de evaporación con capas de líquido o películas de líquido producidas mecánicamente es especialmente adecuado para soluciones sensibles a la temperatura y en general para la destilación de soluciones altamente viscosas y de alto punto de ebullición. El líquido a evaporar se distribuye como capa delgada mediante un limpiacristales móvil o palas de agitador de un rotor sobre una superficie intercambiadora de calor preferentemente cilíndrica, de modo que así una viscosidad creciente de la solución a evaporar no produce ningún problema en la conducción del proceso.

Además de esto, una dosificación elevada de base antes de la destilación del metanol resulta ventajosa para

mantener después del paso de la destilación un valor del pH > 10, preferentemente > 11.

En caso necesario puede efectuarse igualmente una segunda dosificación de base después de la destilación del metanol.

5 En el procedimiento conforme a la invención siguen, después de una primera etapa de metilolación y eterificación con subsiguiente destilación de metanol, otros pasos de reacción para la metilolación y eterificación en los que la mezcla de reacción presente, las soluciones metanólicas de condensado de melamina-formaldehído, se condensan con metanol en un intervalo de pH ácido, preferentemente entre 2,5 y 3,5, una temperatura de reacción de 40 a 120 °C, preferentemente de 40 a 70 °C, durante un periodo de 10 a 60 min, preferentemente de 10 a 30 min. Antes, durante o después de la subsiguiente destilación del metanol se ajusta el sistema alcalinamente. La destilación se realiza a temperaturas de 30 a 120 °C, preferentemente de 40 a 70 °C y presiones de 1000 a 0,01 hPa, preferentemente de 1000 a 10 hPa.

15 Para conseguir un grado de hidroximetilación lo más elevado posible del condensado de melamina-formaldehído eterificado ha mostrado ser ventajoso un procedimiento de varias etapas. En particular la eliminación del metanol en exceso del sistema y el mantenimiento de un valor del pH alcalino aumenta la efectividad de los respectivos pasos de hidroximetilación. Esta conducción del procedimiento en varias etapas evita los problemas del manejo de la mezcla de reacción que surgen de la creciente proporción de materia sólida al progresar el grado de hidroximetilación.

20 El aprovechamiento conforme a la invención de otros pasos de hidroximetilación con una respectiva subsiguiente destilación de metanol y un control selectivo del valor del pH antes, durante y después de la destilación del metanol permite conseguir un alto grado de hidroximetilación en un condensado de melamina-formaldehído eterificado.

25 Conforme a la invención se aprovecha igualmente el efecto que tiene el grado de sustitución sobre la viscosidad del producto final a conseguir. Al crecer el grado de hidroximetilación disminuye la viscosidad del producto final, con lo que se simplifican y amplían los subsiguientes pasos de procesamiento y las posibilidades de uso del condensado de melamina-formaldehído eterificado conforme a la invención, por ejemplo como reticulante de endurecimiento con ácido para sistemas aglutinantes que contienen grupos hidroxí para lacas transparentes, lacas de color, recubrimiento de madera, consolidación de papel o coil-coating.

30 La presente invención se explica ahora más detalladamente con ayuda de un ejemplo de realización. En caso de que no se indique expresamente otra cosa todos los datos sobre partes y porcentajes son datos en peso. Después de cada etapa de eterificación se analizaron el grado de sustitución y la eterificación mediante picos escogidos de HPLC así como se midieron el contenido de materia sólida y la viscosidad.

La nomenclatura de los derivados X/Y/Z es la siguiente:

- X corresponde a moles de melamina
- Y corresponde a moles de formaldehído
- Z corresponde a moles de metanol

35 Por ejemplo el dato 1/7/6 significa que por mol de melamina se han incorporado 7 moles de formaldehído y 6 moles de metanol. Esto indica en consecuencia que a un grupo hidroximetilo existente le ataca otro formaldehído, con lo que se forma una pequeña cadena de polioximetilo.

Ejemplo 1

40 En un recipiente de reacción se disponen 375 g de una solución acuosa de formaldehído al 40% que se ajusta con NaOH en forma de una solución acuosa al 25% a un valor del pH de 9. Tras adición de 70 g de melamina la mezcla de reacción se calienta a 70 °C y a partir de 50 °C se agita durante 40 minutos. El producto intermedio de hidroximetilación obtenido se diluye con 167 g de metanol, se ajusta con 3,2 ml de una solución acuosa de HNO₃ al 30% a un valor del pH de 3 y se eterifica a 60 °C durante 30 minutos. Por adición de 2,8 ml de lejía de sosa del 25% se ajusta un valor del pH < 10 y finaliza la reacción de eterificación. El metanol en exceso se elimina por destilación a vacío a una presión de 80 hPa y una temperatura de 90 °C.

45 El contenido de materia sólida que se determina por secado en armario de secado a 120 °C durante dos horas asciende al 78,1%, el contenido de agua al 3%, la viscosidad se determina en 75.000 mPas.

El análisis por HPLC da por resultado los siguientes derivados, siendo el resto dímero y de mayor molecularidad y no puede asignarse como especie individual:

50

ES 2 456 416 T3

1/4/4	1/5/4	1/6/4	1/5/5	1/6/5	1/6/6	1/7/6	2/X/X	(mol/mol/mol)
1,7	7,4	11,9	3,9	11,5	6,4	1,8	7,1	(% superficies)

Se muestra que la sustitución no es todavía muy completa y solo se registra el 50% del producto, mientras que el resto no puede asignarse.

- 5 El condensado de melamina-formaldehído eterificado se diluye a continuación con 267 g de metanol, el valor del pH se ajusta con 1,8 ml de una solución acuosa de HNO₃ al 30% a 3 y se condensa a una temperatura de 60 °C durante 12 minutos. A continuación por adición de 1,5 ml de una solución acuosa de NaOH al 25% se ajusta en la mezcla de reacción un pH de 10,5 y se elimina el metanol en exceso por destilación a vacío a una presión de 120 hPa y una temperatura de 90 °C. El contenido de materia sólida determinada en armario de secado (120 °C, t = 2 h)
- 10 asciende ahora al 95,4%, el contenido de agua se encuentra en el 0,8%, la viscosidad en 15.500 mPas.

El análisis por HPLC proporciona los siguientes resultados:

1/4/4	1/5/4	1/6/4	1/5/5	1/6/5	1/6/6	1/7/6	2/X/X	(mol/mol/mol)
0,3	1,3	1,9	5	13,3	18,1	5,2	46,5	(% superficies)

- 15 El producto se diluye a continuación de nuevo con 267 g de metanol y se ajusta a un valor del pH de 3 mediante 1,2 ml de una solución acuosa de HNO₃ al 30%. La condensación se efectúa a una temperatura de 60 °C durante 12 minutos. A continuación la solución se ajusta a alcalinidad con 0,9 ml de una solución acuosa de NaOH al 25% y el metanol en exceso se elimina por destilación a vacío a una presión de 120 hPa y una temperatura de 90 °C.

El contenido de materia sólida, que se determina por secado en armario de secado a 120 °C durante 2 horas, asciende ahora al 97,8%, el contenido de agua al 0,5%, la viscosidad se determina en 6.400 mPas.

- 20 El análisis por HPLC proporciona el siguientes resultado:

1/4/4	1/5/4	1/6/4	1/5/5	1/6/5	1/6/6	1/7/6	2/X/X	(mol/mol/mol)
0,4	1,7	0,9	0,6	9	31,9	8	28,2	(% superficies)

- 25 En este ejemplo se ve claramente que de etapa en etapa las proporciones de los productos totalmente eterificados (1/4/4, 1/5/5, 1/6/6) aumentan, reduciéndose al mismo tiempo la viscosidad de la mezcla de reacción de 75.000 mPas a 6.400 mPas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de condensados de melamina-formaldehído eterificados, en el que
- 5 (a) en un primer paso de reacción se lleva a cabo a 40 a 100 °C una metilolación de melamina con formaldehído en una relación molar de 1 : 6 a 1 : 15 a un valor del pH > 7, utilizándose el formaldehído en forma de una solución acuosa al 30 a 85% en peso;
- (b) en un segundo paso de reacción se lleva a cabo una eterificación del producto intermedio de hidroximetilación resultante del paso (a) a 40 a 120 °C en presencia de un alcohol C₁-C₄ a un valor del pH < 4,5;
- 10 (c) en un tercer paso de reacción la mezcla de reacción del paso (b) se ajusta a un valor del pH > 10 por adición de una base inorgánica, con lo que tienen lugar otras hidroximetilaciones, y a continuación se eliminan los componentes volátiles mediante al menos un paso de destilación, después de lo cual el valor del pH debe ascender además a > 10;
- (d) los pasos de reacción (b) y (c) se repiten al menos una vez, resultando por el exceso presente de formaldehído otros pasos de hidroximetilación.
- 15 2. Procedimiento para la producción de condensados de melamina-formaldehído eterificados conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la eterificación (b) se usa metanol como alcohol.
3. Procedimiento para la producción de condensados de melamina-formaldehído eterificados conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el metanol en la etapa (c) se elimina mediante un paso de destilación.
- 20 4. Procedimiento para la producción de condensados de melamina-formaldehído eterificados conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el al menos un paso de destilación de la etapa de reacción (c) se lleva a cabo en un evaporador de película descendente o de capa delgada.