(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 306 074**

(51) Int. CI.:

***C07D 251/64*** (2006.01)
***C08G 12/32*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2005 E 05468012 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **21.12.2005 EP 1607391**

(54) Título: **Proceso continuo para la producción de metilol melaminas y uso de las mismas para la producción de resinas de melamina altamente eterificadas**

(30) Prioridad:

**17.06.2004 SI 200400176**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
**13.02.2013**

(73) Titular/es:

**MELAMIN KEMICNA TOVARNA D.D. KOCEVJE (100.0%)**
**TOMISICEVA 9**
**1330 KOCEVJE, SI**

(72) Inventor/es:

**OGORELEC, PRIMOZ;**
**ALJAZ-ROZIC, MATEJA;**
**STRNAD, TATJANA;**
**MIHELIC, IGOR y**
**SKULJ, IZTOK**

(74) Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 306 074 T5**

## DESCRIPCION

Proceso continuo para la producción de metilol melaminas y uso de las mismas para la producción de resinas de melamina altamente eterificadas

### Campo Técnico de la Invención

La invención pertenece al campo de la química de polímeros, más en concreto al campo de la producción de resinas amino.

### Objeto de la Invención

Un objeto de la presente invención es un nuevo proceso continuo para la producción de metilol melaminas, especialmente de hexametilol melamina y una mezcla de metilol melaminas superiores, en las que se combina una síntesis continua a partir de una solución de formaldehído y melamina con un secado continuo de la mezcla de producto resultante, en la que se obtiene un producto en la forma de un material en polvo con un bajo contenido de formaldehído libre y agua.

Simultáneamente, la invención también se refiere a un proceso para la producción de resinas de melamina altamente eterificadas, basadas en hexametilol melamina producida por el proceso de la presente invención, y al uso de la hexametilol melamina producida mediante el proceso de la presente invención en el proceso para la producción de resinas de melamina altamente eterificadas. Particularmente, se refiere a un proceso para la producción de hexametoximetilol melamina (HMMM), hexabutoximetilol melamina (HBMM) y éteres mixtos de alcoholes $C_1$-$C_5$ basados en la hexametilol melamina producida por el proceso de la invención.

### Problema Técnico y Técnica Anterior

Entre las resinas amino, especialmente entre los productos basados en melamina, la hexametoximetilol melamina (HMMM) ocupa un lugar especial. Debido a su estructura especial puede usarse en la industria de la laca en recubrimientos solubles en agua y en recubrimientos con disolventes, así como en sistemas basados en agua y en sistemas con pequeñas cantidades de disolventes (denominados sistemas de recubrimiento “muy sólidos”) y en la industria de la goma como un promotor de la adhesión.

Por la bibliografía (Fisco, Widmer y Gams, Helv. Chim. Acta 24, (1941), 303-319) se sabe que la síntesis de hexametoximetilol melamina se realiza de tal modo que la melamina reacciona primero con una solución acuosa con exceso de formaldehído, después de lo cual la hexametilol melamina obtenida se eterifica con un exceso de metanol.

La realización del proceso a escala de laboratorio usando un gran exceso de reactivos no es excesivamente difícil, aunque en la planificación de una síntesis industrial económica a escala industrial nos encontramos con al menos dos grandes problemas:

1. Para unir seis (6) moléculas de formaldehído con una (1) molécula de melamina, aun en condiciones de síntesis óptimas, se requiere un exceso de una solución acuosa de formaldehído al menos en el intervalo de 1-4 moles a 1 mol de melamina, que en la práctica significa una proporción de 7-10 moles de formaldehído con respecto a un 1 mol de melamina. El formaldehído está disponible en el mercado en la forma de soluciones acuosas con concentraciones del 30-55% en peso. La hexametilol melamina es prácticamente insoluble en agua. Esto significa que, como producto de reacción, se obtiene hexametilol melamina (HMM) en la forma de una pasta que contiene del 40-70% en peso de agua y formaldehído sin reaccionar. Las desventajas de dicha pasta son su tendencia al endurecimiento y sus propiedades reológicas desfavorables para la mezcla y el procesamiento adicional. Debido al elevado contenido de formaldehído libre también tiene características ecológicas y de seguridad desfavorables.
2. La eterificación de hexametilol melamina con metanol es una reacción de equilibrio. En la eterificación de la hexametilol melamina con metanol es necesario un exceso de metanol en cualquier caso para alcanzar un estado de equilibrio próximo al nivel de eterificación 6, es decir, de todos los grupos -OH libres de la hexametilol melamina. En la reacción de eterificación se forma agua. El agua, que se introduce en el sistema con la hexametilol melamina a partir de una solución acuosa de formaldehído, desplaza el equilibrio de la reacción química hacia la izquierda. Esto da como resultado un gran exceso de metanol, siendo necesarios del orden de magnitud de 30-50 moles de metanol (en lugar de los teóricos 6) con respecto a 1 mol de melamina para obtener hexametoximetilol melamina (HMMM). Cuando se usan otros alcoholes para la eterificación, la situación es similar.

La producción de hexametilol melamina a partir de paraformaldehído y melamina no proporciona resultados satisfactorios respecto a la economía del proceso ni respecto a la calidad del producto. El formaldehído en la forma de paraformaldehído es más caro, la reacción requiere sin embargo cierta adición de agua y la mezcla de reacción resultante contiene una gran cantidad de formaldehído libre debido a los excesos necesarios y a la despolimerización incompleta del paraformaldehído.

Una solución lógica de este problema sería que después de la primera etapa de síntesis se secara la hexametilol melamina, después de lo cual seguiría una fase de eterificación. Sin embargo, se sabe por la práctica industrial que la pasta de hexametilol melamina formada en la reacción no puede secarse ni fácil ni económicamente a escala industrial. El secado en sistemas abiertos sin agitación (por ejemplo, secadoras de cinta transportadora, etc.) no es práctico porque la velocidad de difusión de componentes volátiles (agua y formaldehído) desde el interior hacia la superficie es muy lenta. Aparte, la pasta de hexametilol melamina se adhiere a la mayoría de superficies. La hexametilol melamina es un material térmicamente muy sensible, su polimerización con degradación ya tiene lugar a 133ºC. Dicho secado también es desfavorable desde el punto de vista ecológico puesto que los productos de secado, especialmente formaldehído y metanol, no pueden verterse al medio ambiente.

Tampoco es muy factible el secado con mezcla tal como en secadoras con rejas de arado o medios de mezcla en espiral. Durante la mezcla, la pasta de hexametilol melamina se vuelve una masa cada vez más densa y dura, que gradualmente requiere unas fuerzas cada vez mayores y un aporte de energía mecánica cada vez mayor para la mezcla En secadoras con construcciones más resistentes, sin embargo, el aporte de energía mecánica para la mezcla da como resultado sobrecalentamientos locales y, por lo tanto, polimerización térmica y descomposición de la hexametilol melamina, que destruye el producto térmicamente sensible.

El documento WO 99/08856 describe un proceso continuo para la producción de aminoplastos y/o fenoplastos, así como para el uso del proceso para la producción de resinas de fenol y melamina. En este documento, se describe un proceso en el que una solución precondensada producida en una primera extrusora y preparada de acuerdo con el proceso conocido del documento EP 0 355 760 B1 se suministra de forma continua, bajo la adición de aditivos, en una segunda extrusora, en la que el producto se seca y se forma en la forma final. Al final de la segunda extrusora el producto tiene un contenido de agua de preferiblemente el 8-15% en peso. El proceso termina con un secado y una eliminación de gases o desgasificación parcial puesto que sólo una parte de la solución precondensada producida en la primera extrusora se suministra a la segunda extrusora. A partir de la memoria descriptiva del documento WO 99/08856 es evidente además que la invención termina principalmente con la producción de resinas de melamina con cargas incluidas, especialmente como masas para prensa, con lo cual tiene lugar una reacción de policondensación y polimerización de resinas de melamina. El objetivo de esta invención no era obtener metilol melaminas monoméricas tan puras como fuera posible con un contenido de formaldehído libre residual tan bajo como fuera posible. La preparación de melamina funcionalizada con metilol a partir de formaldehído y melamina también se describe en el documento WO 01/60882, mientras que la invención de esta solicitud termina con composiciones reticulantes que consisten esencialmente en el 50-95% en peso de derivados monoméricos de $C_1$-$C_8$ alcoximetil melamina que contienen no más de aproximadamente el 0,2% en peso de grupos imino.

La forma comúnmente conocida de producción industrial de hexametoximetilol melamina es la siguiente:
En un recipiente de reacción de mezcla se hace reaccionar melamina con una solución acuosa de formaldehído en una proporción de melamina:formaldehído de 1:6 a 1:10 a un pH alcalino. La pasta resultante se mezcla en el mismo o en otro recipiente de mezcla con un gran exceso de metanol (30-50 moles) y se eterifica a un pH ácido. El exceso de metanol, agua y formaldehído se eliminan habitualmente por destilación. En el mismo permanece la hexametoximetilol melamina, que todavía tiene cierto contenido de formaldehído residual y agua y que, por lo tanto, habitualmente tiene que purificarse adicionalmente.

Como norma, los rendimientos de lotes no alcanzan un cuarto de la mezcla de reacción en la eterificación, por lo tanto, la productividad es relativamente baja y por una unidad del producto se forman al menos tres unidades de productos secundarios que tienen que reciclarse o destruirse ecológicamente, lo que está relacionado con un coste muy elevado.

**Solución para el Problema Técnico**

La tarea de la presente invención era desarrollar un proceso continuo y económico para la producción de metilol melaminas, especialmente de hexametilol melamina y una mezcla de metilol melaminas superiores, en el que se combinaría una síntesis continua de hexametilol melamina, o de una mezcla de metilol melaminas superiores, a partir de una solución de formaldehído y melamina a un pH alcalino en un reactor de mezcla continua o extrusora con un secado continuo de la mezcla de producto resultante en una secadora al vacío de mezcla continua.

Particularmente, la tarea de la presente invención era desarrollar un proceso continuo mediante el que se resolviera el problema de secado del producto de la reacción entre la melamina y el formaldehído de una forma continua y al mismo tiempo se obtuviera un producto de alta calidad con un contenido pequeño de formaldehído libre residual y agua. La tarea de la invención también era desarrollar un proceso con el que los productos volátiles del secado representaran daños ecológicos bajos y fueran reciclables.

Al mismo tiempo, la tarea de la presente invención era desarrollar un proceso que permitiera una síntesis altamente productiva y que no dañe el medio ambiente de resinas de melamina altamente eterificadas, especialmente hexametoximetilol melamina (HMMM), hexabutoximetilol melamina (HBMM) o éteres mixtos de alcoholes $C_1$-$C_5$

basados en hexametilol melamina, con lo que se obtendrían artículos finales de alta calidad y con un bajo contenido de monómeros libres, especialmente de formaldehído.

El nuevo proceso para la producción de metilol melaminas de acuerdo con la invención se lleva a cabo de una manera tal que:
a) una solución de formaldehído, una solución de un agente alcalinizante y agua en una proporción adecuada que varía de 100:0,01:0 a 100:5:100 para obtener una solución con un pH alcalino y una concentración apropiada se suministran en una extrusora o en un reactor de mezcla continua al que se añade, de forma continua, melamina en una proporción de melamina:formaldehído de 1:4 a 1:40, después de lo cual tiene lugar una reacción bajo mezcla en condiciones controladas de temperatura y pH, de tal modo que se obtenga una mezcla de producto en la forma de una pasta al final del reactor, y
b) la mezcla de producto resultante en la forma de una pasta se suministra de forma continua en una secadora al vacío de mezcla continua conformada de tal modo que la pasta se convierte en la fase dura sólo en un área reducida y que tiene lugar una nueva mezcla con el producto final ya seco en forma de polvo, de tal modo que se consigue una granulación del material duro y un secado adicional de la mezcla de producto en la forma de un granulado, y el producto final del secado es un material en polvo seco de hexametilol melamina o una mezcla de metilol melaminas superiores, con lo que el secado se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de 50 a 120ºC y una presión de 30 a 200 mbar, y
c) con el que los productos volátiles del secado formados en la etapa b) se condensan en un condensador de tal modo que se obtienen en la forma de una solución acuosa que contiene predominantemente formaldehído.

En la mezcla de reacción de la etapa a) del proceso anterior, puede suministrarse melamina en una proporción de melamina:formaldehído de 1:4 a 1:40, preferiblemente en una proporción de melamina:formaldehído de 1:4 a 1:10.

El agente alcalinizante usado en la etapa a) del proceso anterior puede ser un hidróxido alcalino, carbonato de hidrógeno alcalino o carbonato alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato potásico o carbonato de hidrógeno de potasio, preferiblemente, hidróxido de sodio.

La reacción de la etapa a) del proceso anterior puede tener lugar a un pH de 8 a 11, preferiblemente a un pH de 9,5 a 10 y a una temperatura de 20 a 100ºC, preferiblemente de 40 a 95ºC, más preferiblemente de 55 a 85ºC.

Un tiempo de retención medio en la etapa a) del proceso es de 15 a 35 minutos.

La mezcla de producto de la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención, que está en la forma de una pasta, contiene una mezcla de metilol melaminas superiores precipitadas o hexametilol melamina precipitada, agua y exceso de formaldehído y menores cantidades de otros componentes de la reacción.

El secado de la mezcla de producto en la etapa b) del proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo a un temperatura de 50 a 120ºC, preferiblemente a una temperatura de 80 a 120ºC y a una presión de 30 a 200 mbar, preferiblemente a aproximadamente 100 mbar.

Dependiendo de la proporción melamina:formaldehído y de las condiciones de reacción en la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención, puede producirse hexametilol melamina o una mezcla de metilol melaminas superiores mediante el proceso para la producción de metilol melaminas de acuerdo con la invención.

Como un reactor de mezcla continua adecuado en la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención puede usarse, por ejemplo, un reactor del fabricante LIST AG, Suiza, por ejemplo, LIST ORP o LIST CRP, o una extrusora, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo del tipo Theyson ZSK.

Como una secadora al vacío de mezcla continua adecuada en la etapa b) del proceso de acuerdo con la invención puede usarse, por ejemplo, un reactor del fabricante LIST AG, Suiza, por ejemplo, LIST DTB.

De acuerdo con una realización de la invención, se produce hexametilol melamina de acuerdo con el nuevo proceso anterior. Con más detalles, el proceso para la producción de hexametilol melamina se lleva a cabo de tal modo que una solución de formaldehído, una solución de hidróxido de sodio y agua en una proporción adecuada que varía de 100:1:1 a 100:5:100, de tal modo que se obtiene una solución con un pH alcalino (pH = 8-11, preferiblemente, 9,5-10) y una concentración apropiada, se suministran con bombas de dosificación (por ejemplo, del fabricante Brand & Luebe) a través de mezcladoras estáticas en una extrusora o en un reactor de mezcla continua (tal como, por ejemplo, LIST ORP o LIST CRP), al que se suministra melamina de forma continua en una proporción de melamina:formaldehído de 1:6 a 2:10. En el reactor tiene lugar una reacción entre la melamina y el formaldehído en condiciones de temperatura controlada, en intervalo de 20-100ºC, preferiblemente 40-95ºC, más preferiblemente 55-85ºC, y a un pH de 8 a 11, preferiblemente a un pH de 9,5 a 10, primero como una disolución de melamina en la solución acuosa de formaldehído, por la que se forman predominantemente mono-, di- y trimetilol melaminas y, posteriormente, como una reacción de precipitación, por la que se forman metilol melaminas superiores y, por último,

hexametilol melamina. El tiempo de retención medio es de 15 a 35 minutos. Al final del reactor se obtiene una mezcla de producto que contiene hexametilol melamina precipitada, agua y exceso de formaldehído y menores cantidades de otros componentes de la reacción en la forma de una pasta más o menos espesa, dependiendo de, en particular, el contenido de agua y de formaldehído sin reaccionar.

La pasta resultante se suministra de forma continua en una secadora al vacío de mezcla continua (tal como, por ejemplo, LIST DTB), en la que se seca de forma continua. La pasta se espesa primero y después se convierte en una forma dura, que en el secado discontinuo requeriría fuerzas mecánicas muy intensas para la mezcla y amasado que, por consiguiente, conducirían a sobrecalentamientos locales y, por lo tanto, a una descomposición de la pasta de hexametilol melamina. En el nuevo proceso de acuerdo con la presente invención, se consiguen mediante el uso de una secadora al vacío de mezcla continua especialmente diseñada de tal modo que la fase dura se forma sólo en un área reducida y tiene lugar una nueva mezcla con el producto final ya seco en forma de polvo, de tal modo que se consigue una granulación del material duro y un secado adicional de la hexametilol melamina en la forma de un granulado, que evita esfuerzos mecánicos extremos de la secadora y una sobreaportación de energía mecánica y, por lo tanto, un sobrecalentamiento local y la descomposición de la hexametilol melamina. El secado se lleva a cabo a temperaturas de 50 a 120ºC, preferiblemente de 80 a 120ºC y a una presión de 30 a 200 mbar, preferiblemente a aproximadamente 100 mbar. Por medio de una geometría especial de la secadora de mezcla y de la nueva mezcla del producto ya seco de hexametilol melamina en forma de polvo, se consigue un mejor secado y una mejor evaporación de los productos de secado volátiles, especialmente de formaldehído y de agua.

Los productos de secado volátiles se condensan en un condensador de tal modo que se obtienen en la forma de una solución acuosa que contiene predominantemente formaldehído y que es adecuada para el reciclado.

La hexametilol melamina producida de acuerdo con una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención es un material en polvo que se caracteriza por un bajo contenido de formaldehído libre, que es inferior al 3% en peso y un bajo contenido de agua, que es inferior al 3% en peso.

De una forma análoga a la descrita anteriormente para la producción de hexametilol melamina, mediante el uso de una proporción adecuada de melamina:formaldehído y de unas condiciones de reacción adecuadas también puede producirse una mezcla de metilol melaminas superiores.

La mezcla de metilol melaminas superiores producida de acuerdo con una realización preferida adicional del proceso de acuerdo con la invención es un material en polvo, que se caracteriza por un bajo contenido de formaldehído libre, que es inferior al 0,8% en peso y siendo el contenido de agua inferior al 5% en peso.
Las metilol melaminas superiores son adecuadas para la preparación de coloides ácidos que sirven como agentes de resistencia en húmedo en la fabricación de papel. También son útiles como aditivo para prensar masas basadas en otros aminoplastos y fenoplastos o como un material sin procesar para la producción de otras resinas de melamina eterificadas.
Mediante el nuevo proceso para la producción de metilol melaminas de acuerdo con la invención que combina una síntesis continua de una solución de formaldehído y melamina a un pH alcalino y un secado continuo de la mezcla de producto formada se consigue una buena productividad. Simultáneamente, mediante el proceso de acuerdo con la invención también se resuelven con éxito los problemas relacionados con los productos de desecho de la reacción problemáticos para el medio ambiente y se evitan los costes relacionados con su destrucción ecológica. Los productos de desecho obtenidos en el proceso de acuerdo con la invención son adecuados para el reciclado.

La hexametilol melamina obtenida mediante el proceso de la invención es particularmente adecuada para el uso en un proceso de producción de resinas de melamina altamente eterificadas. Debido al bajo contenido de agua, la hexametilol melamina obtenida mediante el proceso de la invención permite una eterificación más eficaz con alcohol y, por lo tanto, una elevada productividad del proceso de la producción de resinas de melamina altamente eterificadas. Puesto que tiene un bajo contenido de formaldehído libre, también los productos finales del proceso de eterificación tienen un contenido muy bajo de formaldehído libre.

Un proceso de producción de resinas de melamina altamente eterificadas, que es un objeto adicional de la presente invención, se lleva a cabo de tal modo que la hexametilol melamina producida mediante el proceso de la invención se eterifica de forma continua o discontinua con alcoholes $C_1$-$C_5$ en una proporción de hexametilol melamina:alcohol $C_1$-$C_5$ de 1:8 a 1:30 en condiciones controladas de temperatura y pH, seguido de la neutralización y eliminación de componentes volátiles con destilación al vacío.

El alcohol $C_1$-$C_5$ preferido para la eterificación es metanol.

El proceso anterior se realiza a una temperatura en un intervalo de 20 a 100ºC, preferiblemente a una temperatura de 45-65ºC y en un intervalo de pH de 1,5 a 4,0.

Como un agente para el ajuste del pH ácido puede usarse ácido nítrico, fórmico, fosfórico, sulfúrico o clorhídrico y,

preferiblemente, se usa ácido nítrico.

Los productos de la eterificación son resinas de melamina altamente eterificadas, especialmente hexametoximetilol melamina (HMMM), hexabutoximetilol melamina (HBMM) y éteres mixtos de alcoholes $C_1$-$C_5$ basados en HMM, preferiblemente, hexametoximetilol melamina. Los productos de proceso de producción de resinas de melamina altamente eterificadas de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de formaldehído libre. Por lo tanto, la hexametoximetilol melamina obtenida mediante el proceso de la invención tiene un contenido de formaldehído libre inferior al 0,08% en peso.

La productividad de este proceso es tres veces superior a la productividad del proceso de eterificación de hexametilol melamina húmeda (con un contenido de agua de aproximadamente el 50% en peso). El proceso no sólo lo supera en una productividad elevada por una unidad de volumen de reactor, sino que también hace posible la producción de resinas de melamina altamente eterificadas de calidad, especialmente, hexametoximetilol melamina, en las que para conseguir una elevada calidad de los productos, particularmente con respecto a un bajo contenido de monómeros libres, especialmente formaldehído, no son necesarios procesos adicionales para la eliminación de formaldehído libre (por ejemplo, lavados o eterificaciones adicionales).

Como el proceso para la producción de hexametilol melamina de acuerdo con la invención es continuo, hace posible una producción continua de resinas de melamina altamente eterificadas, que es un objeto adicional de la presente invención.

El proceso continuo para la producción de resinas de melamina altamente eterificadas, preferiblemente, hexametoximetilol melamina, tiene lugar de tal modo que la producción continua de hexametilol melamina de acuerdo con la invención se combina con la eterificación continua de la hexametilol melamina obtenida con alcoholes $C_1$-$C_5$, preferiblemente, metanol en una proporción de hexametilol melamina:alcohol $C_1$-$C_5$ de 1:8 a 1:30, a condiciones controladas de temperatura y pH, seguida de la neutralización y eliminación de compuestos volátiles, representados por un exceso de alcohol, agua y formaldehído, mediante destilación al vacío.

**Ejemplos**

Producción de hexametilol melanina

Ejemplo 1

Mediante una bomba de dosificación de cabezales múltiples (por ejemplo, por el fabricante Brand & Luebe), se suministró una solución de formaldehído (45%), una solución de hidróxido de sodio (25%) y agua en una proporción de $CH_2O$:NaOH:$H_2O$ = 100:1:10, de tal modo que la solución tenía un pH en el intervalo de 9,5-10, a través de mezcladoras estáticas en un reactor de mezcla continua LIST ORP, al que se añadía melamina de forma continua de tal modo que se obtenía la proporción de melamina con respecto a formaldehído M/F = 1:7. En el reactor tenía lugar una reacción entre la melamina y el formaldehído en condiciones controladas a la temperatura de 70ºC y bajo mezcla con un tiempo de retención medio de 15-30 minutos, primero como la disolución de melamina en la solución acuosa de formaldehído, en la que se formaban predominantemente mono-, di- y trimetilol melaminas y después, como una reacción de precipitación, en la que se formaban metilol melaminas superiores y, por último, hexametilol melamina (HMM).

Al final del reactor, una mezcla de la hexametilol melamina precipitada, agua y exceso de formaldehído y de cantidades menores de otros componentes de la reacción en la forma de una pasta se conducía de forma continua hacia una secadora al vacío de mezcla continua LIST DTB, en la que se secaba de forma continua a 100ºC y 100 mbar. Los productos de secado volátiles se condensaron en un condensador y se obtuvieron en la forma de una solución acuosa que contenía predominantemente formaldehído, que era adecuado para el reciclado.

El producto de secado era un polvo seco de hexametilol melamina con un contenido de formaldehído unido de 6,0 moles con respecto a 1 mol de melamina, con un contenido de formaldehído libre inferior al 2% en peso y un contenido de agua del 1-3% en peso.

Ejemplo 2

Se llevaron a cabo las mismas etapas que en el Ejemplo 1 con la excepción de que todos los componentes no se suministraron en un LIST ORP sino en una extrusora, más apropiadamente en una extrusora de doble tornillo (por ejemplo, Theyson ZSK), el tiempo de retención tenía que ser también de 15-30 minutos y la temperatura estaba controlada a 70ºC. El proceso de secado era el mismo que en el Ejemplo 1.

El producto de secado era el mismo que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Mediante una bomba de dosificación de cabezales múltiples (por ejemplo, por el fabricante Brand & Luebe), se suministró una solución de formaldehído (45%), una solución de hidróxido de sodio (25%) y agua en una proporción de $CH_2O$:NaOH:$H_2O$ = 100:1:1, de tal modo que la solución tenía un pH en el intervalo de 9,5-10, a través de mezcladoras estáticas hacia un reactor de mezcla continua LIST ORP, al que se añadía melamina de forma continua, de tal modo que se obtenía la proporción de melamina con respecto a formaldehído M/F = 1:9. En el reactor, tenía lugar una reacción entre la melamina y el formaldehído en condiciones controladas a la temperatura de 70ºC y bajo mezcla con un tiempo de retención medio de 15-30 minutos, primero como la disolución de melamina en la solución acuosa de formaldehído, en la que se formaban predominantemente mono-, di- y trimetilol melaminas y, después, como una reacción de precipitación, en la que se formaban metilol melaminas superiores y, por último, hexametilol melamina.Al final del reactor, una mezcla de la hexametilol melamina precipitada, agua y exceso de formaldehído y de cantidades menores de otros componentes de la reacción en la forma de una pasta se conducían de forma continua hacia una secadora al vacío de mezcla continua LIST DTB, en la que se secaba de forma continua a 120ºC y 100 mbar. Los productos de secado volátiles se condensaron en un condensador y se obtuvieron en la forma de una solución acuosa que contenía predominantemente formaldehído, que era adecuado para el reciclado.

El producto de secado era un polvo seco de hexametilol melamina con un contenido de formaldehído unido de 6,0 moles con respecto a 1 mol de melamina, con un contenido de formaldehído libre inferior al 3% en peso y un contenido de agua del 1-3% en peso.

Ejemplo 4

Mediante una bomba de dosificación de cabezales múltiples (por ejemplo, por el fabricante Brand & Luebe), se suministró una solución de formaldehído (45%), una solución de hidróxido de sodio (25%) y agua en una proporción de $CH_2O$:NaOH:$H_2O$ = 100:1:1, de tal modo que la solución tenía un pH en el intervalo de 9,5-10, a través de mezcladoras estáticas en un reactor de mezcla continua LIST ORP, al que se añadía melamina de forma continua, de tal modo que se obtenía la proporción de melamina con respecto a formaldehído M/F = 1:7. En el reactor, tenía lugar una reacción entre la melamina y el formaldehído en condiciones controladas a la temperatura de 85ºC y bajo mezcla con un tiempo de retención medio de 10-20 minutos, primero como la disolución de melamina en la solución acuosa de formaldehído, en la que se formaban predominantemente mono-, di- y trimetilol melaminas y, después, como una reacción de precipitación, en la que se formaban metilol melaminas superiores y, por último, hexametilol melamina.

Al final del reactor, una mezcla de la hexametilol melamina precipitada, agua y exceso de formaldehído y de cantidades menores de otros componentes de la reacción en la forma de una pasta espesa se conducían de forma continua hacia una secadora al vacío de mezcla continua LIST DTB, en la que se secaba de forma continua a 100ºC y 100 mbar. Los productos de secado volátiles se condensaron en un condensador y se obtuvieron en la forma de una solución acuosa que contenía predominantemente formaldehído, que era adecuado para el reciclado.

El producto de secado era un polvo seco de hexametilol melamina con un contenido de formaldehído unido de 6,0 moles con respecto a 1 mol de melamina, con un contenido de formaldehído libre inferior al 3% en peso y un contenido de agua del 1-3% en peso.

Ejemplo Comparativo 5

Mediante una bomba de dosificación de cabezales múltiples (por ejemplo, por el fabricante Brand & Luebe), se suministró una solución de formaldehído (45%), una solución de hidróxido de sodio (25%) y agua en una proporción de $CH_2O$:NaOH:$H_2O$ = 100:1:10, de tal modo que la solución tenía un pH en el intervalo de 9,5-10, a través de mezcladoras estáticas hacia un reactor de mezcla continua LIST ORP, al que se añadía melamina de forma continua, de tal modo que se obtenía la proporción de melamina con respecto a formaldehído M/F = 1:7. En el reactor, tenía lugar una reacción entre la melamina y el formaldehído en condiciones controladas a la temperatura de 70ºC y bajo mezcla con un tiempo de retención medio de 15-30 minutos, primero como la disolución de melamina en la solución acuosa de formaldehído, en la que se formaban predominantemente mono-, di- y trimetilol melaminas y, después, como una reacción de precipitación, en la que se formaban metilol melaminas superiores (MM) y, por último, hexametilol melamina (HMM). La reacción dio como resultado una mezcla de hexametilol melamina precipitada, agua y exceso de formaldehído y de cantidades menores de otros componentes de la reacción en la forma de una pasta. El producto de una reacción, la pasta de HMM formada, tenía un contenido de formaldehído unido de 6,0 moles con respecto a 1 mol de melamina, un contenido de formaldehído libre inferior al 8% y un contenido de agua del 40-50%. Cuando se dejó reposar la pasta se endureció en una masa blanca.

Producción de una mezcla de metilol melaminas superiores

Ejemplo 6

Mediante una bomba de dosificación de cabezales múltiples (por ejemplo, por el fabricante Brand & Luebe), se suministró una solución de formaldehído (45%), una solución de hidróxido de sodio (25%) y agua en una proporción de $CH_2O$:NaOH:$H_2O$ = 100:1:1, de tal modo que la solución tenía un pH en el intervalo de 9,5-10, a través de mezcladoras estáticas en un reactor de mezcla continua LIST ORP, al que se añadía melamina de forma continua, de tal modo que se obtenía la proporción de melamina con respecto a formaldehído M/F = 1:4,4. En el reactor, tenía lugar una reacción entre la melamina y el formaldehído en condiciones controladas a la temperatura de 55ºC y bajo mezcla, con un tiempo de retención medio de 20-30 minutos, primero como la disolución de melamina en la solución acuosa de formaldehído, en la que se formaban predominantemente mono-, di- y trimetilol melaminas y, después, como una reacción de precipitación, en la que se formaban metilol melaminas superiores.

Al final del reactor, una mezcla de la hexametilol melamina precipitada, agua y exceso de formaldehído y de cantidades menores de otros componentes de la reacción en la forma de una pasta fina se conducía de forma continua hacia una secadora al vacío de mezcla continua LIST DTB, en la que se secaba de forma continua a 80ºC y 100 mbar. Los productos de secado volátiles se condensaron en un condensador y se obtuvieron en la forma de una solución acuosa que contenía predominantemente formaldehído, que era adecuado para el reciclado.

El producto de secado era un polvo seco de MM con un contenido de formaldehído unido de 4,0-4,2 moles con respecto a 1 mol de melamina, con un contenido de formaldehído libre inferior al 0,8% y un contenido de agua del 1-5%.

El producto es útil, por ejemplo, para la fabricación de coloides ácidos que sirven como agentes de resistencia en húmedo en la fabricación de papel o como un material sin procesar para la fabricación de otras resinas de melamina eterificadas.

Ejemplo 7

Mediante una bomba de dosificación de cabezales múltiples (por ejemplo, por el fabricante Brand & Luebe), se suministró una solución de formaldehído (45%), una solución de hidróxido de sodio (25%) y agua en una proporción de $CH_2O$:NaOH:$H_2O$ = 100:1:1, de tal modo que la solución tenía un pH en el intervalo de 9,5-10, a través de mezcladoras estáticas en un reactor de mezcla continua LIST ORP, al que se añadía melamina de forma continua de tal modo que se obtenía una proporción de melamina con respecto a formaldehído M/F = 1:5,5. En el reactor, tenía lugar una reacción entre la melamina y el formaldehído en condiciones controladas a la temperatura de 65ºC y bajo mezcla con un tiempo de retención medio de 20-35 minutos, primero como la disolución de melamina en la solución acuosa de formaldehído, en la que se formaban predominantemente mono-, di- y trimetilol melaminas y después, como una reacción de precipitación, en la que se formaban metilol melaminas superiores.

Al final del reactor, una mezcla de metilol melaminas superiores precipitadas, agua y exceso de formaldehído y de cantidades menores de otros componentes de la reacción en la forma de una pasta fina se conducían de forma continua hacia una secadora al vacío de mezcla continua LIST DTB, en la que se secaba de forma continua a 80ºC y 100 mbar abs. Los productos de secado volátiles se condensaron en un condensador y se obtuvieron en la forma de una solución acuosa de formaldehído, que era adecuado para el reciclado.

El producto de secado era un polvo seco de MM con un contenido de formaldehído unido de 5,0-5,2 moles con respecto a 1 mol de melamina, con un contenido de formaldehído libre inferior al 0,8% y un contenido de agua del 1-5%.

El producto es útil, por ejemplo, como un aditivo para prensar masas basadas en otros aminoplastos o fenoplastos o como un material sin procesar para la fabricación de otras resinas de melamina eterificadas.

Producción de hexametoximetilol melanina

Ejemplo 8

Se dosificó hexametilol melamina seca del Ejemplo 1 en un recipiente de mezcla adecuado provisto de un equipo de calentamiento, refrigeración y mezcla. A 1 mol de hexametilol melamina se añadieron 12 moles de metanol, el pH se ajustó a 1,5-1,9 con ácido nítrico y se eterificó a 45ºC durante 1,5 horas. Después, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de NaOH y los componentes volátiles se eliminaron por destilación al vacío. Las propiedades del producto de hexametoximetilol melamina se proporcionan en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Se dosificó hexametilol melamina seca del Ejemplo 1 en un recipiente de mezcla adecuado provisto de un equipo de

calentamiento, refrigeración y mezcla. A 1 mol de hexametilol melamina se añadieron 9 moles de metanol, el pH se ajustó a 3,6-3,8 con ácido nítrico y se eterificó a 55ºC durante 1,5 horas. Después, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de NaOH y los componentes volátiles se eliminaron por destilación al vacío. Las propiedades del producto de hexametoximetilol melamina se proporcionan en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 10

Se dosificó hexametilol melamina del Ejemplo Comparativo 5 en un recipiente de mezcla adecuado provisto de un equipo de calentamiento, refrigeración y mezcla. A 1 mol de hexametilol melamina se añadieron 12 moles de metanol, el pH se ajustó a 3,6-3,8 con ácido nítrico y se eterificó a 55ºC durante 1,5 horas. Después, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de NaOH y los componentes volátiles se eliminaron por destilación al vacío. Las propiedades del producto de hexametoximetilol melamina (HMMM) se proporcionan en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 11

Se dosificó hexametilol melamina del Ejemplo Comparativo 5 en un recipiente de mezcla adecuado provisto de un equipo de calentamiento, refrigeración y mezcla. A 1 mol de hexametilol melamina se añadieron 30 moles de metanol, el pH se ajustó a 1,5-1,9 con ácido nítrico y se eterificó a 45ºC durante 1,5 horas. Después, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de NaOH y los componentes volátiles se eliminaron por destilación al vacío. Las propiedades del producto de hexametoximetilol melamina (HMMM) se proporciona en la Tabla 1.

Ejemplo 12

Se dosificó hexametilol melamina seca del Ejemplo 1 en un recipiente de mezcla adecuado provisto de un equipo de calentamiento, refrigeración y mezcla. A 1 mol de hexametilol melamina se añadieron 30 moles de metanol, el pH se ajustó a 1,5-1,9 con ácido nítrico y se eterificó a 45ºC durante 1,5 horas. Después, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de NaOH y los componentes volátiles se eliminaron por destilación al vacío. Las propiedades del producto de hexametoximetilol melamina (HMMM) se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de los productos de HMMM

| Nº de ejemplo | Porción de metanol (moles de metanol/1 mol de melamina) | Viscosidad (mPa·s) | Sustancia seca (% en peso) | Formaldehído libre (% en peso) | Tiempo B (tiempo de gelificación) (s) |
|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 12 | 2740 | 96 | 0,04 | 355 |
| 9 | 9 | 5600 | 95,6 | 0,07 | 150 |
| 10 | 12 | 58000 | 92 | 2,1 | 80 |
| 11 | 30 | 11000 | 93 | 1,1 | 130 |
| 12 | 30 | 1560* | 96,5 | 0,03 | 412 |
| * el producto cristaliza (contiene demasiada HMM monomérica) | | | | | |

**REIVINDICACIONES**

1.Un proceso para la producción de metilol melaminas **caracterizado por que**:
a) una solución de formaldehído, una solución de un agente alcalinizante y agua en una proporción adecuada que varía de 100:0,01:0 a 100:5:100 para obtener una solución con un pH alcalino y una concentración apropiada se suministran a una extrusora o a un reactor de mezcla continua, al que se añade melamina de forma continua en una proporción de melamina:formaldehído de 1:4 a 1:40, después de lo cual tiene lugar una reacción bajo mezcla a condiciones controladas de temperatura y pH, de tal modo que se obtiene una mezcla de producto en la forma de una pasta al final del reactor, y
b) la mezcla de producto resultante en la forma de una pasta se suministra de forma continua a una secadora al vacío de mezcla continua conformada de tal modo que la pasta se convierte en la fase espesa sólo en un área reducida y que tiene lugar una nueva mezcla con el producto final ya seco en forma de polvo, de tal modo que se consigue una granulación del material duro y un secado adicional de la mezcla de producto en la forma de un granulado, y el producto final del secado es un material en polvo seco de hexametilol melamina o una mezcla de metilol melaminas superiores, con lo que el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 120ºC y a una presión de 30 a 200 mbar, y
c) con el que los productos volátiles del secado formados en la etapa b) se condensan en un condensador, de tal modo que se obtienen en la forma de una solución acuosa que predominantemente contiene formaldehído.

2.Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la mezcla de reacción en la etapa a) del proceso de acuerdo con la reivindicación 1, se suministra melamina en una proporción de melamina:formaldehído de 1:4 a 1:10.

3.Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** como el agente alcalinizante en la etapa a) del proceso de acuerdo con la reivindicación 1, se usa un hidróxido alcalino, un carbonato de hidrógeno alcalino o un carbonato alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio.

4.Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la reacción en la etapa a) del proceso de acuerdo con la reivindicación 1 tiene lugar a un pH de 8 a 11, preferiblemente a un pH de 9,5 a 10.

5.Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la reacción en la etapa a) del proceso de acuerdo con la reivindicación 1 tiene lugar a una temperatura de 20 a 100ºC, preferiblemente de 40 a 95ºC, más preferiblemente de 55 a 85ºC.

6.Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el secado en la etapa b) del proceso de acuerdo con la reivindicación 1, tiene lugar a una temperatura de 50 a 120ºC, preferiblemente a una temperatura de 80 a 120ºC, y a una presión de 30 a 200 mbar, preferiblemente a aproximadamente 100 mbar.

7.Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el producto del proceso es hexametilol melamina en forma de polvo.

8.Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** el producto del proceso es hexametilol melamina que tiene un contenido de formaldehído libre inferior al 3% en peso y un contenido de agua inferior al 3% en peso.

9.Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el producto del proceso es una mezcla de metilol melaminas superiores en forma de polvo.

10.Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el producto es una mezcla de metilol melaminas superiores que tienen un contenido de formaldehído libre inferior al 0,8% en peso y un contenido de agua inferior al 5% en peso.

11.Un proceso de producción de resinas de melamina altamente eterificadas, **caracterizado por que** la hexametilol melamina producida mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 se eterifica de forma continua o discontinua con alcoholes $C_1$-$C_5$ en una proporción de hexametilol melamina:alcohol $C_1$-$C_5$ de 1:8 a 1:30 en condiciones controladas de temperatura y de pH, seguido de neutralización y eliminación de componentes volátiles mediante destilación al vacío.

12.Un proceso de producción de resinas de melamina altamente eterificadas, **caracterizado por que** se lleva a cabo de forma continua de tal modo que se combina un proceso continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 con una eterificación continua de la hexametilol melamina obtenida mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, con alcoholes $C_1$-$C_5$ en una proporción de hexametilol melamina:alcohol $C_1$-$C_5$ de 1:8 a 1:30, en condiciones controladas de temperatura y de pH, seguido de

neutralización y eliminación de componentes volátiles mediante destilación al vacío.

13.Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado por que** el alcohol $C_1$-$C_5$ es metanol.

14.Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** el producto de proceso es hexametoximetilol melamina, hexabutoximetilol melamina o éteres mixtos de alcoholes $C_1$-$C_5$ basados en hexametilol melamina, preferiblemente, hexametoximetilol melamina.

15.Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado por que** el producto es hexametoximetilol melamina que tiene un contenido de formaldehído libre inferior al 0,08% en peso.