



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101995900484332</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>12/12/1995</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>12/06/1997</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
C	07	D		

Titolo

PREPARAZIONE DI METOSSIMETILMELAMMINE.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Preparazione di metossimetilmelammine"

Di: SYNTECH S.p.A., nazionalità italiana, Via Avogadro, 11, 10121 Torino

Inventori designati: Adriano MARCELLI, Piero SAVARINO, Guido VISCARDI

Depositata il: 12 dicembre 1995

TO 95A000099G

\*\*\*

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di esametossimetilmelammine sostanzialmente monomeriche. Con il termine di "esametossimetilmelammine sostanzialmente monomeriche", come impiegato nella presente descrizione e nella letteratura tecnico-brevettuale anteriore, si intende comprendere composti e miscele di composti che contengono mediamente più di cinque molecole di formaldeide legate per mole di melammina e più di quattro gruppi metilolici eterificati con metanolo; tali esametossimetilmelammine sono prodotte con un contenuto di solido minimo del 95% e presentano una bassa viscosità, generalmente inferiore a 20.000 mPa.s a 20°C.

Resine melamminiche di questo tipo sono usate per la fabbricazione delle vernici ad alto contenuto

di solidi, le quali presentano in applicazione il vantaggio di liberare piccole quantità di solventi e composti volatili e risultano quindi meno inquinanti dei sistemi vernicianti tradizionali.

Procedimenti per la produzione di questi composti sono ampiamente descritti nella letteratura tecnico-brevettuale anteriore; la produzione dell'esametossimelamina può avvenire in una o due fasi. Nel procedimento in una fase, la melamina, la paraformaldeide e l'alcol metilico vengono fatti reagire contemporaneamente in presenza di un catalizzatore acido. La reazione di condensazione porta alla formazione di un prodotto polimerico con alta viscosità il quale, per essere manipolato agevolmente, deve essere diluito in solventi a concentrazione relativamente bassa.

Nel processo in due stadi, viene prima eseguita la metilolazione della melamina in ambiente basico e questa viene quindi eterificata con metanolo in presenza di un acido forte; segue quindi la concentrazione finale.

Il processo a due stadi, industrialmente, viene eseguito secondo sostanzialmente tre vie:

a) viene prodotta la esametilolmelamina, la quale viene filtrata ed essiccata prima di essere sottopo-

sta alla successiva eterificazione (vedasi ad esempio US-2.998.411, US-3.020.255, US-3.087.837 e EP-A-0 070 924): tale processo risulta però estremamente svantaggioso da un punto di vista economico, in quanto porta alla formazione come sottoprodotti di acque di filtrazione e prevede una costosa operazione di essiccamento dell'esametilolmelammina intermedia;

b) viene prodotta dell'esametilolmelammina, la quale viene anidrificata in reattore mediante distillazione azeotropica estrattiva con adatto solvente, prima di essere sottoposta alla successiva eterificazione (vedasi US-2.918.452): tale processo risulta laborioso ed altamente inquinante;

c) metilolazione della melammina in presenza di metanolo ed acqua in ambiente fortemente basico seguito dall'eterificazione diretta della miscela di metilolazione (vedasi ad esempio US-4.223.141, US-4.143.0716 e EP-A-0 142 628): tale processo richiede l'uso di rapporti molari esametilolmelammina/metanolo fino a 1 a 30 per ovviare alla presenza di elevata quantità di acqua nel sistema; l'uso di rapporti più bassi porta alla formazione di prodotti polimerici, i quali - al contenuto di secco desiderato - presentano elevate viscosità, generalmente maggiori

di 1.000.000 mPa.s a 20°C.

Del resto, se si riduce il contenuto di acqua nella fase di metilolazione per ovviare agli inconvenienti descritti, il prodotto che si ottiene nella successiva eterificazione presenta elevate viscosità e risulta molto polimerico.

Lo scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento che permetta, evitando gli svantaggi sopra citati, di produrre esametossimetil-melamina sostanzialmente monomerica, ovvero una miscela di composti contenenti mediamente per mole di melamina più di 5 moli di formaldeide legata e più di 4 moli di gruppi metilolici metossilati ed un secco superiore al 95% e con viscosità inferiore a 20.000 mPa.s a 20°C.

Tale scopo è conseguito, in accordo con la presente invenzione, mediante un procedimento in cui si fanno reagire formaldeide e melamina, in un rapporto molare da 1:6 a 1:8 ad una temperatura da 50 a 75°C in presenza di catalizzatore fortemente basico, caratterizzato dal fatto che la reazione è condotta in una miscela di reazione contenente dal 5 al 10% in peso di acqua e dal 30 al 50% in peso di metanolo per un periodo da 1 a 3 ore, si sottopone quindi a rettifica la fase solvente contenuta nella miscela

di reazione per abbassarne il contenuto di acqua nell'intervallo da 3 a 8% in peso ad una temperatura nel campo da 20 a 50°C, si eterifica la metilolmelammina così ottenuta in presenza di 12 a 25 moli di metanolo per mole di metilolmelammina, ad una temperatura da 20 a 50°C, in presenza di acido forte e si concentra, previa neutralizzazione, ad un secco finale di almeno 95% in peso.

In dettaglio, in accordo con l'invenzione, si utilizza una soluzione di formaldeide in acqua/metanolo e si opera ad un rapporto molare formaldeide/melammina da 6 a 8, di preferenza da 6,8 a 7,5 moli di formaldeide per mole di melammina. La fase solvente, costituita da acqua/metanolo, rappresenta il 35-60% in peso della miscela di reazione ed il contenuto di acqua rapportato alla massa totale in reazione risulta inferiore al 10% in peso, preferibilmente da 6 a 8% in peso.

In accordo con l'invenzione, la reazione di metilolazione della melammina è condotta ad una temperatura di 50-75°C, preferibilmente da 60 a 70°C per un periodo da 1 a 3 ore.

Come catalizzatore basico possono essere usate basi forti, quali: idrossidi di metalli alcalini (NaOH, KOH), carbonati di metalli alcalini (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

$K_2CO_3$ ), bicarbonati di metalli alcalini o alcolati di sodio in quantità calcolata rispetto al peso della melammina da 0,01 a 5% in peso, preferibilmente da 0,5 a 2% in peso.

Durante la fase di metilolazione, si forma una sospensione comprendente esametilolmelammina sostanzialmente monomerica, come precedentemente definita, agitabile con l'ausilio di un'agitatore del tipo ad ancora radente.

Terminata la fase di metilolazione, la massa di reazione viene sottoposta a distillazione sottovuoto con contemporanea rettifica dei vapori ad una temperatura compresa tra 20 e 50°C, preferibilmente da 30 a 40°C, ad una pressione residua di 80-150 mm Hg, riciclando all'interno del reattore la frazione di testa costituita prevalentemente da metanolo ed allontanando la frazione di coda costituita prevalentemente da acqua. Tale fase di rettifica viene condotta fino ad un contenuto di acqua residua nel reattore da 3 a 8% in peso, preferibilmente da 4 a 6% in peso, sotto agitazione.

Si prosegue quindi con la fase di eterificazione, aggiungendo metanolo in quantità tale da avere presenti da 12 a 25 moli di metanolo per mole di melammina ed operando in presenza di un acido forte in

quantità da 0,5 a 10% in peso riferito al carico totale, ad una temperatura da 20 a 50°C, per un periodo da 15 minuti a 5 ore. In tali condizioni, sotto rapida agitazione, la sospensione di esametilolmelamina si converte in una soluzione limpida.

Come acidi forti possono essere usati l'acido cloridrico, solforico, nitrico, fosforico ed acidi organici forti, quali l'acido para-toluensolfonico.

La soluzione limpida viene quindi neutralizzata in modo da essere resa alcalina con basi, quali idrossido di sodio, potassio o loro carbonati o bicarbonati.

Si procede quindi ad una concentrazione sotto vuoto per allontanare tutti i costituenti volatili, quali acqua e metanolo. In finale, il prodotto viene filtrato in modo da allontanare i sali formati in neutralizzazione.

Se il contenuto iniziale di acqua nella miscela di reazione nella fase di metilolazione è superiore al 10%, elevati quantitativi di metanolo devono essere utilizzati nella successiva fase di eterificazione, essendo questa una reazione di equilibrio spostabile nella direzione di formazione dell'etere solo sottraendo acqua al sistema. Questo limita l'economicità del processo.

Se il contenuto di acqua nella miscela di reazione è inferiore al 5%, si verifica insufficiente metilolazione della melammina con formazione in finale di prodotti di elevata viscosità con alto contenuto di polimeri.

La presente invenzione si basa sulla constatazione del tutto inaspettata e sorprendente del fatto che è possibile condurre la metilolazione esauriente della melammina anche in presenza di piccole quantità di acqua, se alla fase di metilolazione vera e propria si fa seguire una distillazione sottovuoto con contemporanea rettifica del distillato e rientro del metanolo in reazione fino ad un contenuto di acqua da 3 a 8% in peso. Anche se la richiedente non intende essere vincolata ad una particolare spiegazione del meccanismo di reazione del processo oggetto dell'invenzione, è presumibile che durante la fase di distillazione sottovuoto si verifichi un riarrangiamento della formaldeide sull'anello triazinico con formazione prevalente di esametilolmelammina.

#### Esempio 1

Rapporto melammina/formaldeide/metanolo: 1/7/22

In un impianto pilota provvisto di agitatore del tipo ad ancora radente, condensatore, colonna di rettifica a piatti con sistema di evacuazione del

fondo colonna e di re-immissione in reattore della testa colonna, il tutto asservito da una pompa per vuoto viene introdotta una miscela costituita da: formaldeide 2109,7 g, acqua 493,3 g e metanolo 2240 g. Si aggiungono quindi: NaOH 50%, 22,5 g e melamina 1260 g; la miscela di reazione viene riscaldata sotto vigorosa agitazione a 65°C e mantenuta a tale temperatura per 2 ore.

Dopo tale periodo, si forma una sospensione bianca di elevata consistenza, agitata. La fase solvente della miscela di reazione conteneva, a questo punto, 36,6% in peso di metanolo e 8,1% in peso di acqua. Il contenuto del reattore veniva quindi raffreddato a 35°C e sottoposto a distillazione sottovuoto con rettifica dei vapori; il metanolo privato dell'acqua veniva re-immesso in reattore. Tale procedimento veniva prolungato fino ad un contenuto di acqua nel reattore del 6% in peso. L'operazione veniva quindi interrotta ed era aggiunta un'ulteriore aliquota di 4800 g di metanolo, seguita da 200 g di HNO<sub>3</sub> al 65%.

Dopo 2 ore di agitazione a 35°C, la sospensione si trasformava in una soluzione limpida. Questa era neutralizzata con NaOH ad un pH di 9 e quindi sottoposta a concentrazione finale sottovuoto fino ad una

temperatura interna di 50°C. In finale, il prodotto era filtrato. Il prodotto risultante presentava un contenuto di solidi del 96% in peso (1 g 30' a 100°C) una viscosità di 3500 mPa.s a 20°C ed era caratterizzato da un rapporto melammina/formaldeide/metanolo di 1/5,8/4,6.

#### Esempio 2

Rapporto melammina/formaldeide/metanolo: 1/7/18

Nell'impianto pilota descritto nell'esempio 1 viene introdotta una miscela costituita da: formaldeide 2109,7 g, acqua 427,4 g e metanolo 2305,9 g. Si aggiungono quindi NaOH 50% 22,5 g e melammina 1260 g; la miscela di reazione viene riscaldata sotto vigorosa agitazione a 65°C e mantenuta a tale temperatura per 2 ore. Dopo tale periodo, si forma una sospensione bianca di elevata consistenza, agitata. La fase solvente della miscela di reazione conteneva a questo punto 37,6% in peso di metanolo e 7% in peso di acqua.

Il contenuto del reattore veniva quindi raffreddato a 35°C e sottoposto a distillazione sotto vuoto con rettifica dei vapori; il metanolo privato dell'acqua veniva re-immesso in reattore. Tale procedimento veniva prolungato fino ad un contenuto di acqua nel reattore del 5% in peso. L'operazione ve-

niva quindi interrotta ed era aggiunta un'ulteriore aliquota di 3454,1 g di metanolo, seguita da 200 g di HNO<sub>3</sub> al 65%. Dopo 2 ore di agitazione a 35°C, la sospensione si trasformava in una soluzione limpida. Questa era neutralizzata con NaOH ad un pH di 9 e quindi sottoposta a concentrazione finale sottovuoto fino ad una temperatura interna di 50°C. In finale, il prodotto era filtrato.

Il prodotto risultante presentava un contenuto di solidi del 96% in peso (1 g 30' a 100°C), una viscosità di 6100 mPa.s a 20°C ed era caratterizzato da un rapporto melammina/formaldeide/metanolo di 1/5,7/4,4.

### Esempio 3

Rapporto melammina/formaldeide/metanolo: 1/7/18

Nell'impianto pilota descritto nell'esempio 1, si è introdotta una miscela costituita da: formaldeide 2109,7 g, acqua 732,6 g e metanolo 2001 g. Si addizionavano quindi: NaOH 50% 22,5 g e melammina 1260 g; la miscela di reazione veniva riscaldata sotto vigorosa agitazione a 65°C e mantenuta a tale temperatura per 2 ore. Dopo tale periodo, si forma una sospensione bianca di elevata consistenza agitabile con difficoltà. La fase solvente della miscela di reazione conteneva a questo punto 32,7 in peso

di metanolo e 12% in peso di acqua. Il contenuto del reattore veniva quindi raffreddato a 35°C e sottoposto a distillazione sottovuoto con rettifica dei vapori; il metanolo privato dell'acqua veniva re-immesso in reattore. Tale procedimento veniva prolungato fino ad un contenuto di acqua nel reattore del 6%.

L'operazione veniva quindi interrotta ed era aggiunta un'ulteriore aliquota di 3759,7 g di metanolo, seguita da 200 g di HNO<sub>3</sub> al 65%. Dopo 2 ore di agitazione a 35°C, la sospensione si trasformava in una soluzione limpida. Questa era neutralizzata con NaOH ad un pH di 9 e quindi sottoposta a concentrazione finale sottovuoto fino ad una temperatura interna di 50°C. In finale, il prodotto era filtrato.

Il prodotto risultante presentava un contenuto di solidi del 96% in peso (1 g 30' a 100°C), una viscosità maggiore di 20.000 mPa.s a 20°C ed era caratterizzato da un rapporto melammina/formaldeide/metanolo di 1/5,8/3,7.

Il confronto tra l'esempio 3 che precede e l'esempio 2, nei quali si è operato con uguale rapporto melammina/formaldeide/metanolo, dimostra che solo mantenendo il contenuto di acqua iniziale nel rapporto tra 5 e 10% in peso, operando per il resto

nelle condizioni previste dal processo secondo l'invenzione, è possibile ottenere esametossimetilmelamina sostanzialmente monomerica, avente una viscosità accettabile ai fini della presente invenzione.

## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di esametossi-metilmelamina, sostanzialmente monomeric, in cui si fanno reagire formaldeide e melamina in rapporto molare da 1:6 a 1:8, ad una temperatura da 50 a 75°C, in presenza di un catalizzatore fortemente basico, caratterizzato dal fatto che la reazione è condotta in una miscela di reazione contenente da 5 a 10% in peso di acqua e da 30 a 50% in peso di metanolo per un periodo da 1 a 3 ore; si sottopone quindi a rettifica la fase solvente contenuta nella miscela di reazione per abbassarne il contenuto di acqua nell'intervallo da 3 a 8% in peso ad una temperatura da 20 a 50°C; si eterifica la metilolmelamina in presenza di 12 a 25 moli di metanolo per mole di melamina ad una temperatura da 20 a 50°C in presenza di un acido forte e si concentra, previa neutralizzazione, ad un secco finale di almeno 95% in peso.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la suddetta miscela di reazione di formaldeide e melamina contiene da 6 a 8% in peso di acqua.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 o 2, caratterizzato dal fatto che l'operazione di retti-

fica è condotta fino ad abbassare il contenuto di acqua nel campo da 4 a 6 % in peso.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, in cui la reazione di metilolazione è condotta ad una temperatura da 60 a 70°C, in presenza di un catalizzatore scelto tra idrossidi, carbonati, bicarbonati di metalli alcalini o alcolati di sodio in quantità calcolata rispetto al peso della melamina da 0,01 a 5% in peso.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, in cui l'operazione di rettifica è condotta ad una temperatura da 30 a 40°C ad una pressione residua di 80-150 mm Hg.

**PER INCARICO**

Dott. ~~Francesco~~ SERRA  
N. iscriz. ALBO 90  
(in proprio e per gli altri)



JACOBACCI & PERANI S.p.A.