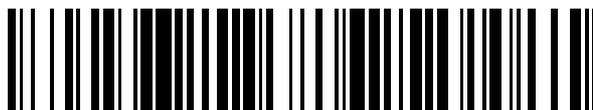


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 384**

51 Int. Cl.:  
**C07D 251/62** (2006.01)  
**C07D 251/60** (2006.01)  
**C08G 12/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00971886 .7**  
96 Fecha de presentación: **05.10.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1226130**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.07.2002**

54 Título: **MELAMINA CRISTALINA Y SU USO EN RESINAS DE AMINO-FORMALDEHÍDO.**

30 Prioridad:  
**02.11.1999 NL 1013456**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.12.2011**

73 Titular/es:  
**OCI NITROGEN B.V.**  
**6167 AC GELEEN, NL**

72 Inventor/es:  
**AARTS, Veronika, Leonarda, Jozefina;**  
**TJIOE, Tjay, Tjien y**  
**LIEKELEMA, Koert**

74 Agente: **Tomas Gil, Tesifonte Enrique**

**ES 2 370 384 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

Melamina cristalina y su uso en resinas de amino-formaldehído

[0001] La invención se refiere a melamina cristalina, más en particular, polvo de melamina multicristalina y su uso en resinas de amino-formaldehído.

5 [0002] La melamina se prepara de varias maneras a escala industrial. Hay métodos que utilizan la cristalización de melamina a partir de una solución acuosa, hay un proceso en el que la melamina se obtiene directamente a partir de una fase gaseosa, y hay un método en el que melamina se sintetiza a alta presión (7-25 MPa) y en el cual la fusión de melamina que se obtiene de esta forma se pulveriza en una atmósfera de amoníaco y se enfría. Este último método produce un polvo cristalino que se puede utilizar como tal, sin pasos de depuración adicionales.

10 [0003] La melamina cristalina que se obtiene mediante el primer método consiste en una melamina muy pura, pero los cristales son relativamente grandes, de modo que el índice de disolución en un solvente, como agua o una mezcla de agua/formaldehído, es baja. La melamina obtenida de esta forma suele proceder de tierra para obtener partículas más adecuadas y pequeñas. Cuanto menores sean las partículas mayor es su índice de disolución, su densidad de masa es inferior y sus propiedades de flujo suelen ser más pobres. Por lo tanto, el producto obtenido no es óptimo en cuanto a la combinación de índice de disolución, densidad en masa y propiedades de flujo. La melamina recuperada directamente de la fase gaseosa es muy fina y, consecuentemente, tiene una densidad en masa pobre y, frecuentemente, propiedades de flujo pobres. La melamina cristalina obtenida por el método de pulverización y enfriamiento en una atmósfera de amoníaco es un polvo de melamina multicristalina con buena disolución y buenas propiedades de reactividad, así como propiedades de flujo razonables.

20 [0004] El polvo de melamina multicristalina consiste en partículas multicristalinas. Esto significa que las partículas mayores (> 20 µm) están compuestas por una pluralidad de cristales pequeños, unidos para crear partículas grandes y porosas. En consecuencia, las partículas multicristalinas tienen un gran área de superficie específica que suele ir asociada a pequeñas partículas y, al mismo tiempo, poseen las ventajas de cristales mayores, como por ejemplo buenas propiedades de flujo. Las imágenes de microscopio electrónico de barrido muestran una clara distinción entre estas partículas y la melamina cristalizada del agua. Las partículas obtenidas por pulverización de una fusión de melamina en una atmósfera de amoníaco tienen una estructura en forma de coliflor. La melamina cristalizada de agua contiene una cantidad sustancial de cristales con un tamaño mayor de 50 µm.

30 [0005] Podemos encontrar una descripción del método para la preparación de melamina multicristalina a alta presión en el que una fusión de melamina se obtiene por enfriamiento en atmósfera de amoníaco en US-4,565,867, entre otros. Esta descripción de la patente describe cómo se piroliza la urea en un reactor a una presión de entre 10,3 y 17, 8 MPa y a una temperatura de entre 354 y 427°C para producir un producto reactor. Este producto reactor contiene melamina líquida, CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> y se transfiere como una corriente mezclada bajo presión a un separador. En este separador, que se mantiene a prácticamente la misma presión y temperatura que dicho reactor, el producto reactor se separa en una corriente gaseosa y una corriente líquida. La corriente gaseosa contiene gases liberados CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> y también vapor de melamina. La corriente líquida está compuesta principalmente de melamina líquida. La corriente gaseosa se transfiere a una unidad de depuración, mientras que la melamina líquida pasa a una unidad de enfriamiento de producto. En la unidad de depuración, los gases liberados CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, que contienen vapor de melamina, se depuran a, prácticamente, la misma presión del reactor, con la urea fundida necesaria para el proceso para precalentar la urea y separar la melamina presente de los desperdicios gaseosos. Después, la urea fundida precalentada que contiene dicha melamina se introduce en el reactor. En el enfriador del producto, la melamina líquida reduce su presión y se enfría con un método de enfriamiento líquido para crear un producto de melamina sólida sin más purificación. El documento US-4,565,867 utiliza preferentemente amoníaco líquido como método de enfriamiento de líquido.

45 [0006] Un inconveniente del método según el US-4,565,867 es que la melamina obtenida tiene un color amarillento, por lo tanto no se puede usar en todas las aplicaciones que tiene la melamina.

50 [0007] La melamina multicristalina obtenida según el documento US-4,565,867 se puede usar en resinas de amino-formaldehído, para las que el color de la melamina tiene poca importancia. Las resinas de amino-formaldehído, como por ejemplo las resinas de formaldehído de melamina (MF), las resinas de urea-formaldehído (UF) o las de melamina-urea-formaldehído (manguito) son generalmente conocidas. En el US-A-5120821 se describe un método para la preparación de resinas de melamina-formaldehído a partir de melamina que todavía contiene de un 2 a un 8% de las impurezas resultantes del proceso de preparación de melamina. En estas impurezas se encuentran cantidades pequeñas de, por ejemplo, amelina, amelida, ureidomelamina, melem y melano. El incremento de esta combinación de impurezas no es favorable especialmente para el uso en aplicaciones transparentes de resinas de amino-formaldehído. Si existen compuestos con un alto contenido en oxígeno, éstos reducen el pH de la solución resinosa y puede dar lugar a resinas inestables. La reducción del pH puede estar causada por compuestos de amelina que contienen oxígeno, ácidos de amelida y cianúrico o compuestos de ametina, entre otros.

[0008] El objetivo de la presente invención es obtener polvo de melamina cristalina mejorado mediante un proceso de melamina de alta presión en el que la melamina se obtiene como polvo seco directamente de una fusión de

melamina. Más específicamente, el objetivo de la presente invención es obtener polvo de melamina cristalina mediante un proceso de melamina de alta presión con un alto índice de disolución en el agua, propiedades de flujo aceptables, un bajo contenido de compuestos con oxígeno y un buen color.

5 [0009] Sorprendentemente, se ha descubierto que se pueden obtener resinas de amino-formaldehído con propiedades fuertemente mejoradas a partir de melamina obtenida mediante un proceso de alta presión, que muestran una combinación de propiedades en las que se incluye un alto contenido de melano.

[0010] La invención es un polvo de melamina multicristalina, más en particular, un polvo de melamina multicristalina obtenido mediante un proceso de fase líquida, con las siguientes propiedades:

- color APHA inferior a 17,

10 - más de 1,5 % en peso de melano,

- contenido de componentes que contienen oxígeno inferior al 0,7 % en peso,

- un área de superficie específica de entre 0,9 y 3 m<sup>2</sup>/g.

15 [0011] En el documento WO 99/46251 A1 se describe un polvo de melamina multicristalina con una pureza de al menos 98,5 % en peso; dicho polvo tiene un área de superficie específica de entre 0,7 y 5 m<sup>2</sup>/g, un color APHA de, como mucho, 17, un contenido de componentes que contienen oxígeno inferior a 0,7 % en peso, y como mucho 1,3 % en peso de melano. El polvo multicristalino en el documento WO 99/46251 A1 se puede obtener mediante un proceso de alta presión en el que una fusión de melamina se solidifica mediante un refrigerante de evaporación; la melamina solidificada se pone en marcha después de forma mecánica, enfriándola más.

20 [0012] El documento WO 98/55465 A1 describe un polvo de melamina multicristalina con una pureza de al menos 98,5 % en peso; dicho polvo tiene un d<sub>90</sub> entre 50 y 150 μm, un d<sub>50</sub> por debajo de 50 μm, una densidad en masa (suelta) de entre 430 y 570 kg/m<sup>3</sup>, un color APHA de, como mucho, 17 y como máximo un 1 % del peso en melano. El polvo multicristalino del documento WO 99/46251 A1 se puede obtener mediante un proceso de alta presión en el que una fusión de melamina se solidifica mediante un refrigerante de evaporación; la melamina solidificada se agita después mecánicamente con más enfriamiento.

25 [0013] La concentración de melano en el polvo de melamina es, preferiblemente, mayor del 2 % en peso, más en particular, mayor del 2,5 % en peso.

[0014] Preferiblemente, el contenido de compuestos que contienen oxígeno es inferior al 0,4 % en peso. El contenido de compuestos de ARC, entre los compuestos que contienen oxígeno, es normalmente inferior a 0,15 % en peso, preferiblemente por debajo de 0,1 % en peso y, en casos excepcionales, por debajo del 0,05 % en peso.

30 [0015] Un método habitual para determinar el color de la melamina es la colorimetría denominada APHA. Esto implica la preparación de una resina de melamina-formaldehído con un índice F/m de 3, utilizando una solución de formaldehído que contiene 35 % en peso de formaldehído, entre 7,5 y 11,2 % en peso de metanol y 0,028% en peso de ácidos (p. ej. ácido fórmico). El contenido teórico de sólidos de la solución es el 56 % del peso. Se disuelven 25 g de melamina en 51 g de la solución arriba mencionada mediante el calentamiento rápido de la mezcla a 85°C. Tras aproximadamente 3 minutos todas las melaminas están disueltas. A esta solución se le añaden 2 ml de una solución de carbonato sódico de 2,0 de mol/L, seguido de una agitación de 1 a 2 minutos. Después, la mezcla se enfría rápidamente a 40°C. El color se determina mediante un espectrofotómetro Hitachi U100 con una cubeta de cristal de 4 cm, sometiendo la solución arriba mencionada a mediciones de absorbencia a una longitud de onda de 380 nm y 640 nm con agua desmineralizada como blanco en la cubeta de referencia.

40 [0016] El color APHA se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{APHA} = f * (\text{A380} - \text{A640})$$

donde A380 = absorbencia a 380 nm;

A640 = absorbencia a 640 nm;

f = factor de calibración.

45 [0017] El factor de calibración f se determina basándose en mediciones de absorbencia a 380 nm en las soluciones de calibración obtenidas a partir de cloruro de cobalto y hexacloroplatinato de potasio. Una solución de calibración APHA 500 contiene 1,245 g de hexacloroplatinato de potasio (IV), 1,000 g de cloruro de cobalto (II) y 100 ml 12 M de solución ácida hidrociorhídrica por litro de solución de calibración. Con esta solución de calibración se hacen disoluciones para calibraciones a 10 y 20 APHA. El factor de calibración f se calcula usando la siguiente fórmula:

50 
$$f = \text{APHA} (\text{solución de calibración}) / \text{A380}$$

donde APHA (solución de calibración) = valor APHA de la solución de calibración y A380 = absorbencia a 380 nm.

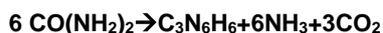
[0018] El color de la melamina multicristalina obtenida con el método según la invención es inferior a 17 APHA, preferiblemente inferior a 15 APHA.

5 [0019] Un método habitual para determinar el área de superficie específica es mediante la adsorción de gas según el método BET. Para consultar una descripción del método BET, véase S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; J.Am.Chem.Soc.; 60 (1938) 309.

[0020] A continuación se detallan algunos ejemplos de otras propiedades características del producto objeto de la presente invención:

volumen de poro de polvo:	0,35-0,65 cm <sup>3</sup> /g
contenido de urea:	< 0,3 % en peso
contenido de ureidomelamina:	< 0,3 % en peso
contenido de amelina:	< 0,14 % en peso
contenido de amelida:	< 0,015 % en peso
contenido de ácido cianúrico:	< 0,01 % en peso
contenido de guanidina:	< 0,04 % en peso

10 [0021] La preparación de melamina utiliza preferiblemente la urea como materia prima en forma de fusión, NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> son productos derivados durante la preparación de melamina, que se realiza de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



15 [0022] La preparación se puede llevar a cabo a alta presión, preferiblemente entre 5 y 25 MPa, sin la presencia de un catalizador. La temperatura de reacción varía entre 325 y 450°C y es preferiblemente de entre 350 y 425°C. Los productos derivado NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> suelen reciclarse en una planta de urea adyacente.

20 [0023] El objeto de la invención arriba mencionado se obtiene en, por ejemplo, una instalación adecuada para la preparación de melamina de urea mediante un proceso de alta presión. Una instalación adecuada para esta invención debe contar con una unidad depuradora, un reactor con separador de gas/líquido o un separador de gas/líquido aparte, opcionalmente, un post-reactor o vaso de envejecimiento y una unidad de enfriamiento con uno o más vasos.

25 [0024] En una forma de realización del método, se obtiene melamina a partir de urea en una instalación que cuenta con unidad de depuración, reactor de melamina, separador de gas/líquido y unidad de refrigerado. Esto implica el uso de fusión de urea proveniente de una planta de urea que alimenta la unidad de depuración a una presión de entre 5 y 25 MPa, preferiblemente entre 6 y 15 MPa, y a una temperatura superior al punto de fusión de urea. Esta unidad de depuración puede contar con una carcasa de refrigerado para asegurar mayor enfriamiento en la depuradora. La unidad de depuración puede tener también elementos de refrigerado internos. En la unidad de depuración, la urea líquida entra en contacto con los gases de reacción del separador de gas/líquido del reactor. Los gases de reacción son principalmente CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> y también una cierta cantidad de vapor de melamina. La urea fundidas depura el vapor de melamina de residuos gaseosos y vuelve a introducir esta melamina en el reactor. En el proceso de depuración, los residuos gaseosos se enfrían a la temperatura del reactor, es decir, entre 350-425°C y 170-270°C, quedando la urea calentada a 170-270°C. Se retiran los gases resultantes de la parte superior de la unidad de depuración y se reciclan, por ejemplo, en una planta de urea, donde se utilizan como materia prima para la producción de urea.

35 [0025] La urea precalentada se extrae fuera de la unidad de depuración, junto con la melamina depurada vía, por ejemplo, una bomba de alta presión, al reactor, que tiene una presión de entre 5 y 25 MPa y, preferiblemente, de entre 6 y 15 MPa. Alternativamente, se puede hacer uso de la gravedad para la transferencia de la fusión de urea al reactor de melamina, posicionando la unidad de depuración encima del reactor.

40 [0026] En el reactor, la urea fundida se calienta a una temperatura de entre 325 y 450°C, preferiblemente, entre 350 y 425°C, a una presión como la descrita anteriormente, ya que bajo dichas condiciones, la urea se convierte en melamina, CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>. Se puede dosificar una cantidad de amoníaco en el reactor, por ejemplo en forma de líquido o vapor caliente. El amoníaco suministrado puede servir, por ejemplo, para prevenir la formación de productos de condensación de melamina indeseables o para facilitar la mezcla en el reactor. La cantidad de amoníaco introducido en el reactor es de entre 0 y 10 moles por mol de urea; preferiblemente entre 0 y 5 moles de amoníaco y, excepcionalmente, entre 0 y 2 moles de amoníaco por mol de urea.

- 5 [0027] El  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  formados en la reacción, al igual que el amoníaco añadido, se separan de la melamina líquida en un separador de gas/líquido ubicado debajo del reactor. Puede ser bueno añadir una dosis de amoníaco a este separador de gas/líquido situado debajo del reactor. La cantidad de amoníaco es aquí de entre 0,1 y 15 moles de amoníaco por mol de melamina, preferiblemente de 0,3 a 10 moles. Esto tiene la ventaja de que el dióxido de carbono se separa rápidamente, de modo que se evita la formación de productos derivados que contienen oxígeno. Cuanto mayor sea la presión en el reactor, habrá que utilizar más cantidad de amoníaco que si la presión del reactor fuera menor.
- 10 [0028] El separador de gas/líquido situado debajo del reactor retira la melamina líquida que se encuentra a una temperatura entre el punto de fusión de melamina y  $450^\circ\text{C}$  y puede, opcionalmente, enfriarla a una temperatura por encima el punto de fusión de melamina antes de la pulverización. La fusión de melamina se puede transferir, de manera opcional junto con el gas de amoníaco, a una unidad de enfriamiento en la que la fusión de melamina líquida es pulverizada mediante un dispositivo de pulverización en un entorno de amoníaco y se enfría con medio gaseoso o de evaporación, a una presión de entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 2 MPa, lo cual da como resultado la formación de un polvo. Dicho polvo, opcionalmente después de más refrigerado, tiene una temperatura por debajo de  $50^\circ\text{C}$ . El medio de refrigerado es preferiblemente de amoníaco.
- 15 [0029] Para influir en el contenido de melano de la melamina multicristalina según la invención, se descubrió que dos parámetros determinantes esenciales son la presión de amoníaco en el reactor y la temperatura en el reactor. Se puede obtener un aumento en el contenido de melano reduciendo la presión de amoníaco en el reactor, dentro de los límites dados. Por el contrario, el contenido de melano disminuirá cuando la presión de amoníaco en el reactor aumente. También se puede obtener un aumento del contenido de melam mediante el aumento de la temperatura de reactor, dentro de los límites dados. Por el contrario, el contenido de melano disminuirá cuando descienda la temperatura del reactor.
- 20 [0030] Se descubrió que el uso de polvo de melamina multicristalina, según la invención, da como resultado una resina de formaldehído amina con propiedades sorprendentemente especiales. Esto incluye tanto las propiedades durante la preparación de la resina misma y las propiedades de los productos finales utilizando esta resina.
- 25 [0031] La invención, por lo tanto, también incluye las resinas de amino-formaldehído, incluida la melamina multicristalina según la presente invención, con un alto contenido en melano, preferiblemente superior a 1,5 % del peso, excepcionalmente superior a 2 % del peso y más excepcionalmente superior a 2,5 % del peso.
- 30 [0032] Se descubrió que el tiempo de preparación de la resina se puede acortar entre un 10 y un 20%, sin reducir el pH inicial. El tiempo de preparación de la resina depende del pH y muestra uno óptimo en cuanto a las otras propiedades. La estabilidad de la resina, por ejemplo, disminuirá con un pH de la resina inferior. Un pH demasiado alto causa reacciones secundarias indeseables relacionadas con la descomposición de formaldehído. El ejemplo III y el experimento comparativo A demuestran que es posible el acortamiento del tiempo de preparación de la resina manteniendo el mismo pH de la solución de resina.
- 35 [0033] Además, se ha descubierto que las resinas preparadas con melamina multicristalina, según la invención, muestran una estabilidad de almacenamiento mejorada con respecto a resinas comparables preparadas basándose en melamina estándar mediante un proceso de fase gaseosa. El ejemplo IV y el experimento comparativo B muestran una multiplicación de la estabilidad. En ambos experimentos se hizo uso de un formaldehído/melamina (F/M) proporción molar de 1,5 y una formalina con pH de 8,8.
- 40 [0034] Con un aumento en la proporción F/m, la estabilidad mejora incluso más. En experimentos sucesivos, a mayor proporción de F/m, se midió una estabilidad de 6 semanas para una resina basada en polvo de melamina multicristalina, según la invención, en comparación con las 4 semanas para una resina con la misma proporción de F/m basada en melamina estándar obtenida mediante un proceso de fase gaseosa.
- 45 [0035] Las resinas preparadas usando melamina multicristalina, de acuerdo con la invención, también prueban ser menos sensibles a las fluctuaciones de pH durante la preparación, de modo que cualquier imprecisión en las dosis de ácido y de base tiene consecuencias menos serias para desviar los tiempos de condensación y la estabilidad de resina.
- [0036] Aparte de melamina, la resina de amino-formaldehído puede contener también entre un 0 y un 40 % en peso de otro compuesto de amino, como por ejemplo urea.
- 50 [0037] Las resinas de amino-formaldehído suelen usarse en láminas de cubrimiento (decorativas), en colas y como polvo de moldeado para producir productos resistentes a los arañazos como vajillas y artículos eléctricos. Para ello, las resinas de amino-formaldehído necesitan propiedades mecánicas excelentes, como por ejemplo una alta resistencia y dureza de superficie (resistencia a la abrasión y resistencia a arañazos) y una resistencia a temperaturas suficientemente altas.
- 55 [0038] Las láminas de recubrimiento suelen fabricarse impregnando un portador, por ejemplo papel, con una resina de formaldehído amina de la manera que conocen los expertos en la materia. Al hacer esto, se descubrió que los productos de chapa formados por uno o más estratos de una chapa portadora que se impregnan con una resina de

amino-formaldehído basada en polvo de melamina multicristalina según la invención, opcionalmente suplementados con los aditivos habituales, tienen excelentes propiedades de flexibilidad en el endurecimiento (véase ejemplo V y experimento comparativo C). Estas excelentes propiedades de flexibilidad suelen obtenerse cuando se utilizan resinas con una proporción F/m baja. Cuando se utilizó melamina multicristalina, según la invención, con un 2 % del peso en melano, se probó que era posible una proporción F/m 1,39, dando como resultado un laminado de baja presión (LBP) bien post-formable. Post-formable significa que un objeto puede ser deformado después de habersele dado forma. Con otras melaminas conocidas, por ejemplo una melamina obtenida mediante un proceso de fase gaseosa, no es posible tener una proporción F/m de 1,39 en condiciones atmosféricas debido a que el índice de disolución es inferior. En el experimento comparativo C, se eligió una resina basada en melamina de fase gaseosa, con la cual es posible una F/m proporción de tan solo 1,49 en condiciones atmosféricas. Se descubrió que la post-formabilidad del laminado basado en melamina multicristalina, según la invención, del ejemplo V fue mejor por uno de 2 factores.

[0039] Sorprendentemente, también se descubrió que los laminados fabricados con resinas de melamina multicristalina, según la invención, muestran un mayor brillo de superficie que aquéllos hechos de resinas de melaminas conocidas. Este resultado sorprendente se ilustra en el ejemplo VI y en el experimento comparativo D.

[0040] El polvo de melamina multicristalina de la invención puede también ser usado en adhesivos y polvo secado por atomización de resinas de amino-formaldehído, donde ofrece también ventajas de uso.

[0041] La invención será explicada en más detalle en los siguientes ejemplos.

#### **Ejemplo I**

[0042] Se introdujo la fusión de melamina con una temperatura de 400°C y a una presión de 15 MPa en un depósito mediante un dispositivo de pulverización y se enfrió con amoníaco líquido, que fue también pulverizado en el depósito. La temperatura en el depósito era de 160°C. La presión de amoníaco era de 0,1 MPa. Tras 1 minuto, el producto se enfrió a temperatura ambiente y se introdujo aire en el depósito. El producto final fue un polvo multicristalino con las siguientes propiedades:

área de superficie específica: 1,2 m<sup>2</sup>/g  
 contenido de componentes que contienen oxígeno: 0,12 % del peso  
 color (APHA): 14  
 2,4 % en peso de melano  
 0,23 % en peso de melem  
 50 ppm de concentración de amoníaco

#### **Ejemplo II**

[0043] Se introdujo en un depósito una fusión de melamina a una temperatura de 402°C y a una presión de 8,1 Mpa mediante un dispositivo de pulverización y se enfrió con amoníaco líquido, que también se pulverizó en el depósito. La temperatura del recipiente era de 146°C. La presión de amoníaco era de 1,4 MPa. Tras un minuto, se enfrió el producto a temperatura ambiente y se introdujo aire en el depósito. El producto final resultó ser un polvo multicristalino con las siguientes propiedades:

área de superficie específica: 1,3 m<sup>2</sup>/g  
 contenido de componentes que contienen oxígeno: 0,11 % del peso  
 color (APHA): 15  
 3,2 % en peso de melano  
 0,59 % en peso de melem  
 concentración de amoníaco <50 ppm

#### **Ejemplo III**

[0044] Se preparó una solución de melano con melamina-formaldehído por disolución de 1.113 g de melamina multicristalina, según la invención, (contenido de melam = 2 % en peso; componentes que contienen oxígeno = 0,4 % en peso; área de superficie específica = 1,3 m<sup>2</sup>/g; color = 14 APHA) en 1.589 g de una solución con un 30% de formalina y 272 g de agua, cuyo pH se ajustó a 9,0 con 2 N NaOH, y después se calentó a temperatura de reflujo. Tras 87 minutos, se alcanzó una tolerancia de agua de 1,0 (g agua /g resina). La tolerancia de agua es la cantidad de agua en el gramo que se puede añadir a 20°C a 1 g de resina antes de que ésta se vuelva turbia.

## Experimento comparativo A

5 [0045] Se preparó una solución de resina de melanina-folmaldehído como en el ejemplo II por disolución de 1.113 g de melamina (contenido de melano 0,05 % del peso), obtenida mediante un proceso de fase gaseosa, en 1.589 g de una solución con 30% de formalina y 272 g de agua, cuyo pH se ajustó a 9.0 con 2N NaOH, seguido de un calentamiento a temperatura de reflujo. En este caso, se alcanzó una tolerancia de agua de 1.0 (g agua/g resina) tras 110 minutos.

## Ejemplo IV

10 [0046] Se preparó una solución de resina de melanina-folmaldehído por disolución de 157 g de melamina multicristalina, según la invención, como en ejemplo III, en 186 g de una solución con un 30% de formalina y 82 g agua, con un pH ajustado a 8.8, con 10% ag. Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, y posteriormente se calentó a 95°C. El resultado fue una estabilidad óptima de 2 semanas a una tolerancia de agua de 3,0 (g agua/g resina).

## Experimento comparativo B

15 [0047] Se preparó una solución de resina de melanina-folmaldehído como en el ejemplo IV por disolución de 157 g de melamina (contenido de melam 0,05 % del peso), obtenida mediante un proceso de fase gaseosa, en 186 g de una solución con un 30% de formalina y 82 g agua, con el pH ajustado a 8.8 con 10% ag. Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, y posteriormente se calentó a 95°C. En este caso, la estabilidad óptima fue sólo de 1 semana, con la misma tolerancia de agua que en el ejemplo IV.

## Ejemplo V

20 [0048] Se preparó una solución de resina de melanina-folmaldehído por disolución de 522 g de melamina, según la invención, como en el ejemplo III, en 576 g de una solución con un 30% de formalina y 165 g de agua, con el pH ajustado a 9.3 con 4.3 g NaOH, y posteriormente se calentó a temperatura de reflujo. Cuando se alcanzó el punto de obscuridad, se bajó la temperatura de reacción a 90°C. El punto de obscuridad es aquél en el que al añadir 1 gota de resina a una gran cantidad de agua a 20°C, ésta ya no se disuelve directamente, sino que muestra turbidez. Cuando se alcanzó una tolerancia de agua de 1,3 (g agua/g resina), a los 10 minutos, se enfrió la mezcla reactiva a temperatura ambiente.

25 [0049] Posteriormente se impregnó un papel (papel de decoración de 120 g/m<sup>2</sup>) con esta resina, catalizada con sulfonamida de paratolueno. Este papel impregnado se secó durante 6 minutos a 100°C. Después se prensó este papel impregnado durante 30 segundos a una temperatura de 160°C y a una presión de 2,2 MPa para obtener un laminado. Tras el enfriamiento se midió la post-formabilidad de acuerdo con lo dispuesto en el EN 438.2 (192°C, radio 6 mm). De las muestras evaluadas, 89% de éstas superaron la prueba con éxito.

## Experimento comparativo C

35 [0050] Se preparó una solución de resina de melanina-folmaldehído como en el ejemplo V. Como materia prima se usaron 615 g de melamina estándar obtenida mediante un proceso de fase gaseosa, 729 g de una solución al 30% de formalina y 172 g de agua. Con esta resina se hizo también un laminado como el descrito en el ejemplo V. En este caso, el 44% de las muestras pasaron la prueba de post-formabilidad con éxito, según lo dispuesto en el EN 438-2 (192°C, radio 6 mm).

## Ejemplo VI

40 [0051] Se preparó una solución resinosa de melano con contenido en melanina-folmaldehído por disolución de 522 g de melamina, como se obtuvo en el ejemplo II, con un 3,2 % del peso en melano, en 576 g de una solución con un 30% de formalina y 165 g agua, cuyo pH se ajustó a 9,3 con 4,3 g NaOH, y, posteriormente, se calentó a temperatura de reflujo. 55 minutos después de alcanzar el punto de obscuridad, se rebajó la temperatura de reacción a 90°C. El punto de obscuridad es aquél en el que al añadir 1 gota de resina a una gran cantidad de agua a 20°C, ésta ya no se disuelve directamente, en lugar de eso muestra turbidez. Cuando se alcanzó una tolerancia de agua de 1,3 (g agua/g resina), a los 10 minutos, se enfrió la mezcla reactiva a temperatura ambiente.

45 [0052] Posteriormente se impregnó un papel (papel de decoración de 120 g/m<sup>2</sup>) con esta resina catalizada con sulfonamida de paratolueno. Este papel impregnado se secó durante 6 minutos a 100°C. Después, se prensó este papel impregnado durante 30 segundos a una temperatura de 160°C y a una presión de 2,2 MPa para obtener un laminado. Tras el enfriamiento el brillo fue de 83, medido según EN-438-2 a un ángulo de 60°.

## Experimento comparativo D

50 [0053] Se preparó una solución de resina de melanina-folmaldehído como en el ejemplo VI; como materia prima se hizo uso de 615 g melamina estándar, obtenida por medio de un proceso de fase gaseosa, con contenido en melam de 0,0 % del peso, 729 g de una solución con 30% de formalina y 172 g agua. Con esta resina también se hizo un laminado como el descrito en el ejemplo VI. En este caso, el brillo fue de 65, medido según EN-438-2 a un ángulo de 60°.

**REIVINDICACIONES**

1. Polvo de melamina multicristalina obtenido directamente a partir de una fusión de melamina en un proceso de melamina de alta presión con las siguientes propiedades:
  - 5 área de superficie específica: 0,9-3 m<sup>2</sup>/g determinado por adsorción de gas según el método BET, contenido de componentes que contienen oxígeno < 0,7 % en peso,
  - color APHA inferior a 17,
  - concentración de melano: superior a 1,5 % en peso.
2. Polvo de melamina multicristalina según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el color es inferior a 15 APHA.
- 10 3. Polvo de melamina multicristalina según una de las reivindicaciones de la 1 a la 2, **caracterizado por el hecho de que** la concentración de melano es superior a 2,0 % en peso.
4. Polvo de melamina multicristalina según una de las reivindicaciones de la 1 a la 3, **caracterizado por el hecho de que** la concentración de melano es superior al 2,5 % en peso.
- 15 5. Polvo de melamina multicristalina según una de las reivindicaciones de la 1 a la 4, **caracterizado por el hecho de que** el contenido de componentes con contenido en oxígeno es inferior al 0,4 % en peso.
6. Polvo de melamina multicristalina según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, **caracterizado por el hecho de que** el contenido de ARC es inferior al 0,15 % en peso.