

MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE RESINAS DE MELAMINA-UREA-FORMALDEHÍDO, LAS RESINAS OBTENIDAS MEDIANTE ESTE Y APLICACIONES DE DICHAS RESINAS

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir resinas de melamina-urea-formaldehído, a las resinas mediante este, así como a aplicaciones de dichas resinas. Las resinas a base de formaldehído, tales como las resinas de urea-formaldehído o de melamina-urea-formaldehído, se usan
10 ampliamente como adhesivos en la producción, por ejemplo, de tableros de fibras, tableros de partículas y contrachapados, así como en diversos tipos de aislamientos, tales como aislamientos de fibra de vidrio y de lana de roca.

Antecedentes de la invención

Las resinas de melamina-urea-formaldehído (MUF) se desarrollaron basándose
15 en las resinas de melamina-formaldehído (MF), que se usaron y se usan ampliamente en la fabricación de composiciones de moldeo, laminación, adhesivos, revestimiento de superficies y otras aplicaciones industriales. La resina MF tiene una alta resistencia al ataque del agua en comparación con la resina de urea-formaldehído (UF) ampliamente utilizada, aunque la resina MF
20 es más cara que la resina UF. Por consiguiente, se producen ahora resinas de melamina-urea-formaldehído, que tienen características y propiedades únicas, en muchos sentidos diferentes a las de las resinas MF o UF. Diversas formulaciones de resina MUF tienen diferentes propiedades, rendimiento y durabilidad, siendo las más importantes la vida útil, la solubilidad en agua y el
25 período de curado, que puede ser una formulación de acuerdo con sus

aplicaciones previstas.

En los procesos de fabricación de resinas MUF intervienen varios factores, entre los que se encuentran el período de reacción para cada etapa de reacción, la eficiencia de control del pH y la temperatura a lo largo del proceso, la relación molar entre el formaldehído y la urea/melamina y el número de las etapas en las que se hacen reaccionar los compuestos amino, es decir, las etapas de condensación. La combinación y variación de estos factores producen diferentes vidas útiles, grados de solubilidad en agua y períodos de curado de la resina (*Sandler y cols., 1994, "Polymer lysis", Vol II. 2.ª edición, EE. UU.: Academic Press Inc.*). Sin embargo, equilibrar todos estos factores para obtener propiedades satisfactorias para aplicaciones específicas es complicado, debido a las interacciones entre los factores implicados anteriormente mencionados. Por ejemplo, una mejora de la solubilidad de la resina puede aumentar el período de curado (*Vaughn y cols., 2000, "Waterborne Melamine formaldehyde crosslinker for low temperature baked coatings", International Waterborne, High solid, and powder coating Symposium*), o acortar el período de curado de la resina, puede producir una resina inestable (publicación de patente US571039A).

Igualmente las cantidades relativas de melamina o urea influyen en las propiedades finales de las resinas MUF, ya que las resinas que tienen cantidades demasiado bajas de melamina, generalmente carecen o tienen menos propiedades de resistencia química, a los arañazos y a las manchas. La urea se usa principalmente para reducir la emisión de formaldehído libre de la resina MUF, aunque es deseable una cantidad relativamente alta para que la resina sea económica.

Por ejemplo, se ha divulgado un proceso para fabricar una resina MUF con suficiente cantidad de melamina para mostrar una alta resistencia en *Bono y cols.* (junio de 2003, “*Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF) Resin: The Effect of the Number of Reaction Stages and Mole Ratio on Resin Properties*”, *Jurnal Teknologi*, páginas 43 a 52). Dicho proceso comprende la adición simultánea de urea y melamina al formaldehído; en una primera etapa, tiene lugar un proceso de adición entre el formaldehído y la urea; en una segunda etapa, tiene lugar la propagación de la cadena polimérica, mediante lo cual se produce la formación de metileno y un proceso de eterificación; en una tercera etapa, se
5
10 añade melamina o urea o formaldehído adicional, de acuerdo con la modificación de las propiedades de la resina deseadas.

El documento US5008365A divulga un proceso para la fabricación de resinas de urea-formaldehído que no contienen más del 10 % de melamina y que presentan una relación molar final formaldehído/grupos NH_2 de entre 0,5 y
15 0,575, en donde una parte de la urea y el formaldehído se condensan a un pH ácido en una primera etapa, después se añade melamina a un pH básico, añadiendo la urea restante en una tercera etapa a un pH básico; la melamina se añade en la primera etapa de condensación de urea y una fuente de formaldehído.

20 El documento EP2402379A1 divulga un proceso para producir una resina de urea-melamina-formaldehído, mediante la condensación en etapas de urea con formaldehído, a lo que sigue la co-condensación del co-condensado de urea-formaldehído prepolimérico producido con melamina.

El documento US2014/0275353A1 divulga resinas de amino-formaldehído,
25 cuya preparación requiere, además de al menos un compuesto amino

seleccionado entre urea y/o melamina, un compuesto monohidroxicíclico.

El documento US2003/0004298A1 divulga un proceso para preparar una resina de melamina-urea-formaldehído con supuesta estabilidad a largo plazo. El proceso comprende mezclar formaldehído y urea para formar una mezcla UF, 5 hacer reaccionar formaldehído y urea en varias etapas y, finalmente, añadir melamina para formar una mezcla MUF y, posteriormente, dejar que reaccionen.

El documento WO2013144226A1 divulga un proceso para producir una resina de melamina-urea-formaldehído, particularmente con no más del 0,9 % de 10 melamina; el proceso comienza con una metilolación de urea como primera etapa.

El documento US5681917A también divulga un proceso para producir una resina de melamina-urea-formaldehído cuya primera etapa es una reacción de metilolación de urea.

15 El documento US4536245A divulga resinas de melamina-urea-formaldehído y un método para su producción, que implica una reacción en dos etapas. En la primera etapa, se mezclan urea y formaldehído y se añade parte o la totalidad de la melamina, y la mezcla se hace reaccionar. A continuación, se añade la urea restante y se provoca la condensación. La resina divulgada tiene una 20 relación molar final del formaldehído con respecto a la urea de 1,3:1 a 0,9:1, y un contenido de melamina del 0,15 % al 40 %. Esto es, el método comienza con una etapa de metilolación con urea y melamina presentes, junto con formaldehído.

El documento CN108795352A divulga un método para la producción de resinas 25 de melamina-urea formaldehído, que comprende una primera etapa en la que

se mezcla formaldehído, urea y melamina, y se hace reaccionar la mezcla. Posteriormente, se añaden más urea y, opcionalmente, melamina y se provoca la condensación. Esto es, el método comienza con una etapa de metilolación con urea y melamina presentes, junto con formaldehído.

5 Esto es, de acuerdo con el estado de la técnica, los métodos para producir resinas de melamina-urea-formaldehído desarrollados hasta ahora son variaciones en torno a un método que comprende necesariamente una primera reacción de urea con formaldehído, opcionalmente en presencia de melamina; y en esta primera reacción se obtienen compuestos de metilol, etapa a menudo
10 denominada metilación de urea. La segunda etapa es una reacción de condensación de urea de las metilolureas obtenidas en la primera etapa; puesto que se lleva a cabo a valores de pH ácidos generalmente se denomina condensación ácida. En una tercera etapa, se lleva a cabo una reacción de condensación de melamina para producir polímeros y después redes altamente
15 ramificadas y curadas a medida que continúa la reacción. En general, en una etapa final se realiza una adición de urea final.

Sumario de la invención

Ahora se ha desarrollado un nuevo método para producir resinas de melamina-urea-formaldehído de acuerdo con la presente invención, en donde, contra la
20 creencia de años, la primera etapa del método, es decir, la etapa de metilolación, no se lleva a cabo con urea, sino con melamina. Esta característica proporciona inesperada y sorprendentemente varias mejoras con respecto a los procesos conocidos en el estado de la técnica. Por ejemplo, el proceso de acuerdo con la presente invención mejora de manera sorprendente
25 la reactividad de las resinas obtenidas, mejora algunas propiedades

fisicoquímicas tales como la unión interna (*internal bond* o IB), y proporciona un contenido de formaldehído libre más bajo en las resinas. Por otro lado, este nuevo método proporciona resinas que muestran una mayor estabilidad durante el almacenamiento, en comparación con las resinas obtenidas mediante métodos de acuerdo con el estado de la técnica, tal como se muestra en los ejemplos.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un método para la producción de resinas de melamina-urea-formaldehído, caracterizado por que comprende:

- 10 a) una etapa de metilolación de melamina, que comprende:
 - cargar formaldehído y, opcionalmente, agua, en un reactor equipado con agitación, enfriamiento y calentamiento; en donde el formaldehído se selecciona entre formaldehído, paraformaldehído y MFC (concentrado de melamina-formaldehído), o una mezcla de dos o tres de ellos;
 - 15 - opcionalmente añadir un tampón;
 - ajustar el pH entre 7,5 y 8,5 añadiendo un álcali;
 - añadir melamina, en una cantidad tal que la relación molar de formaldehído/melamina esté entre 108 y 6, preferentemente entre 52 y 8;
 - llevar a cabo la reacción de metilolación, manteniendo el pH entre 7,0 y 8,5, a una temperatura entre 70 y 120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 5 y 100 minutos;
 - 20
- b) una etapa de metilolación de urea, que comprende:
 - ajustar el pH entre 6,5 y 7,5 añadiendo un álcali;
 - 25 - añadir urea, en una cantidad tal que la relación molar de

formaldehído/urea esté entre 5,2 y 2,0, preferentemente entre 5,2 y 4,8;
- llevar a cabo la reacción de metilolación, manteniendo el pH entre 6,5 y 7,5, a una temperatura entre 70 y 120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 5 y 100 minutos;

c) una etapa de condensación de urea, que comprende:

- añadir urea al reactor, en una cantidad tal que la relación molar de formaldehído/urea en el reactor esté entre 2,6 y 1,5, preferentemente entre 2,3 y 1,9, ajustando el pH entre 6,0 y 7,2;

- calentar a 70-120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 30 y 300 minutos, para llevar a cabo la reacción de condensación;

- trazar una curva de condensación, midiendo la viscosidad de las muestras de la mezcla de reacción, a diferentes intervalos de tiempo durante la reacción de condensación, con un viscosímetro a 25 °C, hasta alcanzar la viscosidad correspondiente al peso molecular deseado;

- finalizar la condensación añadiendo un álcali, para obtener un pH de entre 8,0 y 8,5;

d) una etapa de adición de urea final, que comprende:

- añadir más urea, a una temperatura de 70 a 30 °C, durante un periodo de 15 a 120 minutos, manteniendo un pH de entre 9,0 y 9,5, para alcanzar una relación molar final de formaldehído/urea de entre 3,0 y 0,5;

- enfriar a una temperatura inferior a 30 °C.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a una resina de

melamina-urea-formaldehído obtenida mediante el método de acuerdo con la presente invención, tal como se ha definido anteriormente.

Un aspecto adicional es el uso de la resina de melamina-urea-formaldehído de acuerdo con la presente invención como adhesivo en la fabricación de
5 productos seleccionados entre tableros compuestos de madera, tales como tableros derivados de madera y tableros de fibras, naturales y/o sintéticas, esteras de fibras tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes, tableros de partículas, tableros de virutas, tableros de filamentos orientados, contrachapado y tableros de cartón, y
10 aislamientos de fibra de vidrio y aislamientos de lana de roca.

De acuerdo con un último aspecto, la invención se refiere a productos obtenidos mediante el uso de la resina de melamina-urea-formaldehído de acuerdo con la presente invención, en donde los productos se seleccionan entre tableros compuestos de madera, tales como tableros derivados de
15 madera y tableros de fibras, naturales y/o sintéticas, esteras de fibras tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes, tableros de partículas, tableros de virutas, tableros de filamentos orientados, contrachapado y tableros de cartón, y aislamientos de fibra de vidrio y aislamientos de lana de roca.

20 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1: refleja un diagrama de flujo correspondiente a la producción de tableros de partículas (diagrama esquemático, basado en la siguiente fuente: “*Wood-Based Panels, An Introduction for Specialists*” (2010), Brunel University Press, Thoemen y cols., páginas 5-47).

25 **Figura 2:** refleja un diagrama de flujo correspondiente a la producción de

tableros de fibra de densidad media (MDF) (diagrama esquemático, basado en la siguiente fuente: “*Wood-Based Panels, An Introduction for Specialist*” (2010), Brunel University Press, Thoemen y cols., páginas 61-73)

Figura 3: Representación gráfica de la estabilidad de la resina a 22 °C, que representa la viscosidad a 25 °C en mPa.s frente a los días de almacenamiento, para resinas obtenidas de acuerdo con los ejemplos 1a, 2 y 3

Figura 4: Representación gráfica de la estabilidad de la resina a 30 °C, que representa la viscosidad a 25 °C en mPa.s, frente a los días de almacenamiento, para resinas obtenidas de acuerdo con los ejemplos 1a, 2 y 3

Figura 5: Representación gráfica de la estabilidad de la resina a 22 °C, que representa la viscosidad a 25 °C en mPa.s frente a los días de almacenamiento, para resinas obtenidas de acuerdo con los ejemplos 1a, 1b, 1c, 2 y 3

Figura 6: Representación gráfica de la estabilidad de la resina a 30 °C, que representa la viscosidad a 25 °C en mPa.s, frente a los días de almacenamiento, para resinas obtenidas de acuerdo con los ejemplos 1a, 1b, 1c, 2 y 3

Descripción detallada de la invención

Definiciones

"Ácidos" en el contexto de la presente invención se refiere a ácidos orgánicos y/o inorgánicos. El ácido debe tener un pKa inferior a 7; de acuerdo con una realización particular, el pKa estará en el intervalo de 2-5. Ejemplos de tales ácidos orgánicos son, pero sin limitación, el ácido fórmico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido acético, ácido sulfámico; ejemplos de tales ácidos inorgánicos son, pero sin limitación, el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico. Se

entiende que cualquier otro ácido conocido por los expertos en la materia y que cumple con las condiciones anteriores se puede usar para ajustar los valores de pH en el método de la presente invención, aunque no esté incluido explícitamente en la lista anterior.

- 5 "Álcali" en el contexto de la presente invención es una base que se disuelve en agua, que debe tener un pKa superior a 7; de acuerdo con una realización particular, el pKa estará en el intervalo de 8-15. Tales álcalis pueden ser, pero sin limitación, hidróxidos, aminas, carbonatos y amonio. Ejemplos particulares de estos son, pero sin limitación, hidróxido de sodio, amoníaco,
- 10 monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y carbonato de sodio. Se entiende que cualquier otro álcali conocido por los expertos en la materia y que cumple con las condiciones anteriores se puede usar para ajustar los valores de pH en el método de la presente invención, aunque no esté incluido explícitamente en la lista anterior.
- 15 "Tampón" en el contexto de la presente invención se refiere a una solución tampón (también conocida como tampón de pH o tampón de iones de hidrógeno), que consigue que el pH de una solución varíe muy poco, o nada cuando se le añade una pequeña cantidad de un ácido o base fuerte. Las soluciones tampón se utilizan para mantener el pH en un valor casi constante.
- 20 Consisten generalmente en una sustancia química o una combinación de sustancias químicas. Ejemplos de estas son las sales de ácido. El acetato de sodio o el fosfato disódico son ejemplos particulares de tampones útiles en los métodos de la presente invención. Se entiende que cualquier otra sustancia o solución tampón conocida por los expertos en la materia se puede usar en el
- 25 método de la presente invención, aunque no se mencione explícitamente.

"Materia reactiva", en el contexto de la presente invención, se refiere a la suma de porcentajes en peso de melamina, urea y formaldehído puros. Esto es, "materia reactiva" es la suma de los porcentajes en peso de melamina pura, urea pura, contenida, por ejemplo, en la urea granulada o perlada usada, y el
5 formaldehído realmente contenido en la solución de formaldehído usada: la cantidad de formaldehído en agua se limita a un determinado porcentaje en peso, generalmente de aproximadamente el 55-56 % en peso, aunque para calcular la "materia reactiva", se usa el formaldehído transformado al 100 %.

"Formaldehído", en el contexto de la presente invención, se refiere a una
10 solución de formaldehído, paraformaldehído y/o MF (concentrado de melamina-formaldehído), o una mezcla de los anteriores; la solución de formaldehído es generalmente una solución con una concentración del 50 al 55 % en peso ($\pm$ 0,5 % en peso) de formaldehído en agua.

Método

15 Tal como se indica en la sección de antecedentes de la presente solicitud de patente, de acuerdo con el estado de la técnica, el método para producir resinas de melamina-urea-formaldehído comprende necesariamente una primera reacción de urea con formaldehído, para obtener compuestos de metilol, conocida como metilación de urea. La segunda etapa de los métodos
20 conocidos es una reacción de condensación de urea de las metilolureas obtenidas en la primera etapa, conocida como condensación ácida, ya que se lleva a cabo a valores de pH ácidos, y una tercera etapa es una reacción de condensación de melamina, que se lleva a cabo a valores de pH ligeramente básicos, para producir polímeros y después redes altamente ramificadas y
25 curadas. La etapa final es generalmente la adición de la urea final.

Sorprendentemente, se ha desarrollado ahora un nuevo método de producción de resinas de melamina-urea-formaldehído de acuerdo con la presente invención, que comprende una primera etapa de metilolación de melamina, es decir, la primera etapa no se lleva a cabo con urea, sino con melamina. Tal como se ha indicado anteriormente, esta característica proporciona de manera inesperada importantes mejoras con respecto a los procesos conocidos en el estado de la técnica. Por ejemplo, el proceso, por un lado, es más sencillo de llevar a cabo y, por otro lado, es más seguro: evita la necesidad de realizar ajustes del pH a altas temperaturas, suponiendo dicho ajuste un riesgo de reacciones y gelificaciones incontroladas; mejora la reactividad de las resinas obtenidas; mejora algunas propiedades fisicoquímicas de la resina obtenida, tales como la unión interna (IB); y proporciona un menor contenido de formaldehído libre en las resinas. Además, este nuevo método proporciona resinas que exhiben una estabilidad durante el almacenamiento que es mayor que la de las resinas obtenidas por métodos conocidos.

Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un método para la producción de resinas de melamina-urea-formaldehído, caracterizado por que comprende:

a) una etapa de metilolación de melamina, que comprende:

- cargar formaldehído y, opcionalmente, agua, en un reactor equipado con agitación, enfriamiento y calentamiento; en donde el formaldehído se selecciona entre formaldehído, paraformaldehído y MFC (concentrado de melamina-formaldehído), o una mezcla de dos o tres de ellos;
- opcionalmente añadir un tampón;
- ajustar el pH entre 7,5 y 8,5 añadiendo un álcali;

- añadir melamina, en una cantidad tal que la relación molar de formaldehído/melamina esté entre 108 y 6, preferentemente entre 52 y 8;
 - llevar a cabo la reacción de metilolación, manteniendo el pH entre 7,0 y 8,5, a una temperatura entre 70 y 120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 5 y 100 minutos;
- 5
- b) una etapa de metilolación de urea, que comprende:
- ajustar el pH entre 6,5 y 7,5 añadiendo un álcali;
 - añadir urea, en una cantidad tal que la relación molar de formaldehído/urea esté entre 5,2 y 2,0, preferentemente entre 5,2 y 4,8;
 - llevar a cabo la reacción de metilolación, manteniendo el pH entre 6,5 y 7,5, a una temperatura entre 70 y 120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 5 y 100 minutos;
- 10
- c) una etapa de condensación de urea, que comprende:
- añadir urea al reactor, en una cantidad tal que la relación molar de formaldehído/urea en el reactor esté entre 2,6 y 1,5, preferentemente entre 2,3 y 1,9, ajustando el pH entre 6,0 y 7,2;
 - calentar a 70-120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 30 y 300 minutos, para llevar a cabo la reacción de condensación;
 - trazar una curva de condensación, midiendo la viscosidad de las muestras de la mezcla de reacción, a diferentes intervalos de tiempo durante la reacción de condensación, con un viscosímetro a 25 °C, hasta alcanzar la viscosidad correspondiente al peso molecular deseado;
- 15
- 20
- 25

- finalizar la condensación añadiendo un álcali, para obtener un pH de entre 8,0 y 8,5;

d) una etapa de adición de urea final, que comprende:

- añadir más urea, a una temperatura de 70 a 30 °C, durante 15 a 120 minutos, manteniendo un pH entre 9,0 y 9,5, para alcanzar una relación molar final de formaldehído/urea de entre 3,0 y 0,5, preferentemente entre 2,6 y 0,9.
- enfriar a una temperatura inferior a 30 °C.

En la etapa a), el formaldehído cargado en el reactor se selecciona entre una solución de formaldehído, paraformaldehído y MFC (concentrado de melamina-formaldehído), o una combinación de dos o tres de los anteriores. En caso de que se use una solución de formaldehído, ya sea sola o combinada con uno cualquiera de paraformaldehído o MFC (concentrado de melamina-formaldehído), es preferente una solución con una concentración del 50 al 55 % en peso ($\pm 0,5$ % en peso) de formaldehído en agua. En caso de que se use MFC en la etapa a), como será evidente para un experto en la materia, no solo se añade formaldehído en esta etapa de metilolación a), sino también melamina, ya que esta última está contenida en el MFC.

A continuación, se describirán realizaciones particulares, para diferentes características del método anterior, que de ninguna manera debe entenderse que tienen un carácter restrictivo sobre el método general. Todas las realizaciones particulares que se refieren a diferentes características se pueden combinar con una o más de las otras realizaciones particulares. De acuerdo con una primera realización particular, el método comprende adicionalmente:

- c1) una condensación de melamina, que comprende:

- añadir melamina al reactor, ajustando el pH a 8,0-8,5;
- calentar a 70-120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 30 y 300 minutos, para llevar a cabo la reacción de condensación;
- 5 - trazar una curva de condensación, midiendo la viscosidad de las muestras de la mezcla de reacción, a diferentes intervalos de tiempo durante la reacción de condensación, con un viscosímetro a 25 °C, hasta alcanzar la viscosidad correspondiente al peso molecular deseado;
- finalizar la condensación añadiendo un álcali, para obtener un pH de
- 10 entre 8,5 y 9,5;
- en donde dicha condensación de melamina se lleva a cabo simultáneamente a la etapa de condensación de urea c), o se lleva a cabo después de la etapa de condensación de urea c).

En caso de que el método de la invención comprenda tal etapa de condensación de melamina c1), la cantidad de melamina añadida debe adaptarse en consecuencia, teniendo en cuenta la melamina ya presente en el reactor, para alcanzar la cantidad total de melamina necesaria para preparar la resina de melamina-urea-formaldehído deseada.

En caso de que la condensación de melamina se lleve a cabo simultáneamente a la etapa de condensación de urea c), se producirá una co-condensación de urea y melamina durante la etapa c).

Las presiones de las etapas de metilolación a) y b) pueden ser iguales o diferentes, y generalmente son de entre 5 kPa y 250 kPa (0,05 bar y 2,5 bar). De acuerdo con realizaciones particulares, las presiones pueden ser,

25 independientemente entre sí, de entre 90 kPa y 150 kPa (0,9 y 1,5 bar).

Las temperaturas de las etapas de metilolación a) y b) y las etapas de condensación c) y d) pueden ser todas iguales o diferentes, y generalmente son de entre 60 y 120 °C. De acuerdo con realizaciones particulares, las temperaturas pueden ser, independientemente entre sí, de entre 85 y 116 °C, o de entre 70 y 100 °C.

El método anterior se puede llevar a cabo como un procedimiento discontinuo o como un proceso semicontinuo. Si se lleva a cabo como un proceso discontinuo, las etapas del método se llevan a cabo secuencialmente, en un mismo reactor. Dicho reactor discontinuo puede estar equipado además con una o más camisas y bobinas (para calentar y enfriar), un condensador de flujo externo, un agitador y tolvas. Si el método se lleva a cabo como un proceso semicontinuo, se colocan secuencialmente dos o más reactores; esto es, en cada reactor individual del sistema semicontinuo, se pueden llevar a cabo una o dos de las etapas. Tal sistema se conoce también como reactores de tanque agitado continuo (CSTR).

De acuerdo con una realización particular adicional, el método puede comprender una etapa de condensación de urea adicional c2), llevada a cabo después de la etapa de condensación de urea c), que comprende:

- añadir urea al reactor, en una cantidad tal que la relación molar de formaldehído/urea en el reactor esté entre 1,9 y 1,5, ajustando el pH entre 6,0 y 7,2;
- calentar a 70-120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 30 y 300 minutos, para llevar a cabo una segunda reacción de condensación;
- trazar una curva de condensación, midiendo la viscosidad de las

muestras de la mezcla de reacción, midiendo la viscosidad de las muestras de la mezcla de reacción, a diferentes intervalos de tiempo durante la reacción de condensación, con un viscosímetro a 25 °C, hasta alcanzar la viscosidad correspondiente al peso molecular deseado;

- 5 - finalizar la condensación añadiendo álcali para obtener un pH de entre 7,5 y 9,0.

Como alternativa, el método comprende una etapa adicional de condensación de urea c2), que se lleva a cabo después de la condensación de melamina c1), que comprende:

- 10 - añadir urea al reactor, en una cantidad tal que la relación molar de formaldehído/urea en el reactor esté entre 1,9 y 1,5, ajustando el pH entre 6,0 y 7,2;
- 15 - calentar a 70-120 °C, en un intervalo de presión de 5 kPa a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), durante un periodo de entre 30 y 300 minutos, para llevar a cabo una segunda reacción de condensación;
- 20 - trazar una curva de condensación, midiendo la viscosidad de las muestras de la mezcla de reacción, midiendo la viscosidad de las muestras de la mezcla de reacción, a diferentes intervalos de tiempo durante la reacción de condensación, con un viscosímetro a 25 °C, hasta alcanzar la viscosidad correspondiente al peso molecular deseado;
- 25 - finalizar la condensación añadiendo álcali para obtener un pH de entre 7,5 y 9,0.

Tal como se ha indicado anteriormente, la condensación de melamina c1) se puede realizar como una co-condensación de urea y melamina, si se lleva a cabo simultáneamente a la etapa c), o se puede realizar después de la etapa

c).

De acuerdo con ello, el método de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes realizaciones alternativas con respecto a las etapas de condensación, que se llevan a cabo después de la etapa a), una etapa de

5 metilolación de melamina, y la etapa b), una etapa de metilolación de urea:

i) una etapa de condensación de urea c) únicamente;

ii) una etapa de condensación de urea c) y una etapa de condensación de melamina c1);

10 iii) una etapa de condensación de urea c) y una etapa de condensación de urea c2);

iv) una etapa de condensación de urea c), una etapa de condensación de melamina c1) y una etapa de condensación de urea c2);

v) una etapa de condensación de urea c), una etapa de condensación de urea c2) y una etapa de condensación de melamina c1);

15 vi) una etapa de condensación de urea y melamina (es decir, las etapas c) y c1) se llevan a cabo simultáneamente);

vii) una etapa de condensación de urea y melamina (es decir, las etapas c) y c1) se llevan a cabo simultáneamente) y una etapa de condensación de urea c2).

20 En cualquiera de los métodos definidos anteriormente, el ácido pueden ser un ácido orgánico y/o inorgánico. El ácido debe tener un pKa inferior a 7; de acuerdo con una realización particular, el pKa estará en el intervalo de 2-5. Ejemplos particulares de tales ácidos orgánicos son ácido fórmico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido acético, ácido sulfámico. Ejemplos de tales ácidos
25 inorgánicos son ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico. Se entiende

que cualquier otro ácido conocido por los expertos en la materia y que cumple con las condiciones anteriores se puede usar para ajustar los valores de pH en el método de la presente invención, aunque no esté incluido en la lista anterior.

En cualquiera de los métodos definidos anteriormente, el álcali se refiere a una
5 base que se disuelve en agua, que debe tener un pKa superior a 7; de acuerdo con una realización particular, el pKa estará en el intervalo de 8-15. Los hidróxidos, las aminas, los carbonatos y el amonio son álcalis de este tipo. Ejemplos particulares de estos son hidróxido de sodio, amoníaco, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y
10 carbonato de sodio. Se entiende que cualquier otro álcali conocido por los expertos en la materia y que cumple con las condiciones anteriores se puede usar para ajustar los valores de pH en el método de la presente invención, aunque no esté incluido en la lista anterior.

En cualquiera de los métodos definidos anteriormente, en la etapa a), la
15 metilolación de melamina, la relación molar de formaldehído/melamina está preferentemente entre 8 y 10. El pH en dicha etapa a) es preferentemente de entre 7,5 y 8,5. La temperatura de reacción en la etapa a) es preferentemente de entre 70 y 80 °C. El tiempo de reacción en la etapa a) es preferentemente de entre 15 y 30 minutos.

20 En la etapa b), la etapa de metilolación de urea, la relación molar de formaldehído/urea es preferentemente de aproximadamente 5. El pH en dicha etapa a) es preferentemente de entre 6,5 y 7,5. La temperatura de reacción en la etapa a) es preferentemente de entre 75 y 85 °C. El tiempo de reacción en la etapa a) es preferentemente de entre 15 y 30 minutos. No todas estas
25 condiciones preferentes tienen que combinarse necesariamente de manera

simultánea. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede estar en el intervalo preferente y el pH dentro del intervalo general definido para el método de la invención. También es posible cualquier otra combinación, siempre que los valores individuales estén dentro de los intervalos definidos para la invención.

- 5 En cualquiera de los métodos definidos anteriormente, en la etapa d), la etapa de adición de urea final, la adición de urea se puede realizar de una vez, es decir, en una etapa o, como alternativa, se puede realizar en dos o más subetapas. De acuerdo con una realización particular, la relación molar final de formaldehído/urea en la etapa d) está entre 3,0 y 0,5, preferentemente 2,9 y
10 0,9.

La resina de melamina-urea-formaldehído obtenida se puede someter además a una etapa de destilación, para reducir el contenido de agua en ella y aumentar así la materia reactiva de la resina. De acuerdo con una realización preferente, en el presente método se usa una solución de formaldehído que
15 tiene una concentración del 55 % en peso $\pm$ 0,5 % en peso; en tal caso, el método se puede llevar a cabo sin tal etapa de destilación, ya que no es necesaria para conseguir una alta concentración de materia reactiva en la resina final. Evitar tal etapa de destilación permite reducir el consumo de energía total y aumenta aún más la seguridad del proceso.

20 **Resinas de melamina-urea-formaldehído**

De acuerdo con un segundo objeto de la invención, se proporciona una resina de melamina-urea-formaldehído, obtenida mediante cualquiera de los métodos definidos anteriormente.

De acuerdo con una realización particular, dicha resina de urea-formaldehído
25 comprende:

el 18,0-32,0 % en peso de formaldehído;

el 1,0-32,0 % en peso de melamina;

el 12,0-56,0 % en peso de urea; y

el 0,00-1,00 % en peso de tampón.

- 5 Una realización particular adicional proporciona una resina de melamina-urea-formaldehído que cumple con al menos uno de los siguientes:

el 20,0-30,0 % en peso de formaldehído;

el 2,0-30,0 % en peso de melamina;

el 14-50,0 % en peso de urea; y

- 10 el 0,05-0,4 % en peso de tampón.

De acuerdo con una realización particular adicional, cualquiera de las resinas de melamina-urea-formaldehído definidas anteriormente de acuerdo con la invención muestra las siguientes características:

el 30,0-86,0 % en peso de materia reactiva;

- 15 el 40-75 % en peso de contenido de sólidos;

una relación molar de formaldehído/urea de entre 5,00 y 0,80;

una relación molar de formaldehído/melamina de entre 108 y 6;

una relación molar de formaldehído/NH₂ de entre 1,50 y 0,25;

un pH de entre 8,6 y 9,8.

- 20 De acuerdo con una realización particular adicional, dicha resina de melamina-urea-formaldehído cumple con al menos uno de los siguientes:

el 58-85 % en peso de materia reactiva;

el 53-66 % en peso de contenido de sólidos;

una relación molar de formaldehído/urea de entre 2,10 y 0,90;

- 25 una relación molar de formaldehído/melamina de entre 52 y 8;

una relación molar de formaldehído/ NH_2 de entre 1,05 y 0,45;

un pH de entre 9,0 y 9,5.

Usos y materiales

Un aspecto adicional de la invención es el uso de cualquiera de las resinas de
5 melamina-urea-formaldehído definidas anteriormente, en la fabricación de
productos seleccionados entre tableros compuestos de madera, tales como
tableros derivados de madera y tableros de fibras, naturales y/o sintéticas,
esteras de fibras tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los
materiales compuestos resultantes, tableros de partículas, tableros de virutas,
10 tableros de filamentos orientados, contrachapado y tableros de cartón, y
aislamientos de fibra de vidrio y aislamientos de lana de roca. De acuerdo con
una realización particular, el material se selecciona entre contrachapado,
tableros de fibras y tableros de partículas.

Otro aspecto de la invención son los productos obtenidos mediante el uso de
15 las resinas de melamina-urea-formaldehído de acuerdo con la presente
invención, en donde los productos se seleccionan entre tableros compuestos
de madera, tales como tableros derivados de madera y tableros de fibras,
naturales y/o sintéticas, estereras de fibras tejidas o no tejidas para moldeo por
compresión y los materiales compuestos resultantes, tableros de partículas,
20 tableros de virutas, tableros de filamentos orientados, contrachapado y tableros
de cartón, y aislamientos de fibra de vidrio y aislamientos de lana de roca. De
acuerdo con una realización particular, el producto se selecciona entre
contrachapado, tableros de fibras y tableros de partículas.

Contrachapado

25 El proceso para fabricar un contrachapado como material revestido puede

corresponder a un proceso usado habitualmente en la técnica, con la excepción de una solución adhesiva que comprende una resina de urea-formaldehído de acuerdo con la presente invención, que se aplica a chapas de madera, mediante revestimiento de cortina, en cantidades descritas en el presente documento.

Se puede obtener un contrachapado a partir de un número impar de chapas de madera, y el número de chapas de madera, así como la naturaleza de la madera, variará dependiendo de los productos finales deseados. A modo de ejemplo, el número de chapas de madera puede variar de 3 a 29, en particular de 5 a 25, y más en particular de 7 a 23, y el espesor de las chapas de madera puede ser de 0,3 a 3 mm, en particular de 0,5 a 2,5 mm, más particularmente de 1 a 2 mm.

Un proceso para fabricar contrachapado puede comprender, en general, colocar una primera chapa de madera en una cinta transportadora, con la veta de la madera en una primera dirección, permitir que la chapa de madera pase a través de una cortina de una solución adhesiva; colocar una chapa de madera posterior con la veta de la madera en la dirección transversal con respecto a dicha primera dirección. Las chapas de madera posteriores se colocan alternativamente con la veta de la madera en la primera dirección y la veta de la madera en la dirección transversal. Las chapas de madera se colocan una encima de la otra para proporcionar una pila de chapas de madera, en donde las chapas de madera adyacentes tienen la veta de la madera en direcciones transversales, colocando la superficie de la chapa de madera sin solución adhesiva encima de la superficie que contiene adhesivo de una chapa de madera anterior, hasta colocar la última chapa de madera, para

obtener una pila de chapas de madera con el espesor deseado. La última chapa de madera colocada en la pila no tiene ningún adhesivo.

La pila de chapas de madera se prensa normalmente a una temperatura de 80 a 160 °C, en particular de 90 a 150 °C y más particularmente de 100 a 140 °C, y a una presión de 0,4 a 2,0 MPa durante un periodo de tiempo de 0,4 a 3 minutos por mm de espesor total del sustrato recubierto mediante revestimiento de cortina que se está prensando.

La pila de chapas de madera se puede someter directamente a las condiciones anteriores, o se puede haber sometido previamente a una etapa de compresión anterior, en donde la pila de chapas se somete a una presión de 0,3 a 1 MPa, durante un periodo 2 a 30 minutos, a temperatura ambiente (por ejemplo, a una temperatura de 16 a 26 °C). Tal etapa de compresión previa puede evitar ventajosamente que la resina se seque y mejorar la adhesión, particularmente si la compresión no se puede realizar inmediatamente después del apilamiento.

Un contrachapado obtenible u obtenido mediante procesos como los descritos en el presente documento muestra ventajosamente una buena calidad de unión. En particular, se ha encontrado que los métodos descritos en el presente documento pueden producir contrachapado con un adhesivo a base de resina aminoplástica que tiene buenas propiedades de unión, con una baja cantidad de adhesivo usada.

En particular, se puede obtener un contrachapado, en donde las chapas de madera se adhieren mediante una solución adhesiva descrita en el presente documento, formulada con una resina de urea-formaldehído de acuerdo con la invención, una carga orgánica y/o inorgánica y agua, tal como se conoce en el estado de la técnica, interpuesta entre las chapas de madera y aplicada a una

de las superficies de las chapas de madera en una cantidad de 130 a 250 g/m²; dicho contrachapado alcanza una calificación de la calidad de la unión de clase I, clase II o clase III, de acuerdo con las normas europeas *EN 314-1:2004* y *EN 314-2: 1993 (confirmada en 2013)*, y tiene una clasificación de emisiones de formaldehído E-1 de acuerdo con la norma europea *EN 636:2012+A1:2015*, o cumple con el Título VI de acuerdo con la Ley de control de sustancias tóxicas (TSCA) de los Estados Unidos, o tiene una calificación de tres estrellas o una calificación de cuatro estrellas de acuerdo con la Norma industrial japonesa *JIS 1460:2015*.

10 Tablero de partículas

La producción de un tablero de partículas se puede realizar de acuerdo con procesos bien conocidos en el estado de la técnica. En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo correspondiente a un proceso de producción normal. Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto al proceso, por ejemplo, en "Wood-Based Panels, An Introduction for Specialists" (2010), Brunel University Press, Thoemen y cols. páginas 5-47.

Tablero de fibras de densidad media (MDF)

La producción de un MDF se puede realizar de acuerdo con procesos bien conocidos en el estado de la técnica. En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo correspondiente a un proceso de producción normal. Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto al proceso, por ejemplo, en "Wood-Based Panels, An Introduction for Specialists" (2010), Brunel University Press, Thoemen y cols. páginas 61-73).

Fabricación de aislamientos de fibra de vidrio y aislamientos de lana de roca

- La fabricación de productos de aislamiento de fibra de vidrio y lana de roca generalmente comprende una etapa de fabricación de la propia lana de roca y fibra de vidrio, que se puede realizar mediante diferentes procedimientos, por
- 5 ejemplo, de acuerdo con las técnicas conocidas en el estado de la técnica como proceso rotatorio (centrífugadora interna), proceso en cascada (centrífugadora externa) y proceso de atenuación de llama (crisol y mármol).
- Para asegurar el ensamblaje y la adhesión de las fibras, se proyecta una resina adhesiva, generalmente una resina termoendurecible, sobre las fibras (fibra de
- 10 vidrio o lana de roca) o se mezcla con las fibras. La mezcla de fibras y resina se somete a un tratamiento térmico, a una temperatura generalmente superior a 100 °C, para efectuar la policondensación de la resina y obtener así un producto de aislamiento térmico y/o acústico. Las composiciones adhesivas comúnmente usadas son resinas derivadas de formaldehído, similares a las
- 15 usadas en la fabricación de tableros derivados de madera o tableros compuestos de madera. Durante la fabricación, se pueden añadir aditivos adicionales a la mezcla de fibras y adhesivo tales como, por ejemplo, catalizadores para reticular la resina o emulsiones impermeabilizantes (normalmente a base de parafina).
- 20 Esto es, la fabricación de aislamientos de fibra de vidrio y de lana de roca tiene muchas similitudes con la fabricación de tableros derivados de madera o tableros compuestos de madera.

- A continuación, la invención se ilustrará adicionalmente mediante ejemplos y
- 25 resultados experimentales. Estos no deben interpretarse de ninguna manera

como limitantes del alcance de la invención, sino meramente como una ilustración de la invención.

EJEMPLOS

PROCEDIMIENTOS

- 5 A continuación, se describen diversos procedimientos usados a lo largo de los ejemplos, o para determinar las características y rasgos de las resinas finales.

Tolerancia al agua

- En lo sucesivo en el presente documento se describe el método para determinar la cantidad de agua que admite 1 gramo de resina sin que esta se vuelva turbia o precipite.
- 10

Material

- Vaso de precipitados de 100 ml
- Termómetro de escala 0 a 100 °C, con precisión ± 1 °C
- Balanza granataria (precisión: 0,1 g)
- 15 - Agitador magnético y varilla magnetizada
- Bureta graduada de 50 ml

Proceso

- Se pesan aproximadamente 10 gramos de resina en un vaso de precipitados, cuya temperatura se ha ajustado previamente a 25 °C (o, como alternativa, a una temperatura diferente definida en las correspondientes especificaciones técnicas que deben seguirse). Se inserta la varilla magnetizada y se pone en marcha el agitador magnético. Desde una bureta con agua destilada a 25 °C (o la temperatura alternativa especificada), se añade agua gota a gota, hasta que la muestra se vuelve turbia o se produce una precipitación visible. Es aconsejable esperar unos segundos para asegurarse de que la turbidez es
- 20
- 25

persistente.

Cálculos

La tolerancia al agua, expresada en gramos de agua por gramos de resina, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

5

$$\text{Tolerancia al agua} \left(\frac{\text{g agua}}{\text{g resina}} \right) = \frac{\text{ml de agua añadidos}}{\text{g de resina}}$$

Viscosidad intermedia

Durante la preparación de resinas MUF, particularmente durante la etapa de
 10 polimerización conocida generalmente como condensación ácida, es habitual
 determinar el grado de condensación de la resina en diferentes momentos,
 determinando la viscosidad, para decidir cuándo debe finalizar la condensación
 dependiendo de las características deseadas en la resina final: cuanto mayor
 sea el peso molecular deseado, mayor será la viscosidad deseada. La
 15 viscosidad de las muestras se determina utilizando un viscosímetro de Hoppler,
 y las mediciones se usan para trazar una curva de condensación,
 proporcionando información relevante sobre el curso de la condensación.

La viscosidad de colas y resinas se determina en función del tiempo que
 requiere una esfera para caer dentro de un tubo cilíndrico vertical que contiene
 20 la muestra que se va a analizar.

Material

- Viscosímetro de Hoppler
- Termómetro de escala 0 a 100 °C, con precisión ± 1 °C
- Baño de refrigeración
- 25 - Cronómetro

Proceso

La muestra se ajusta a la temperatura indicada, en este caso 25 °C, y se llena con ella el tubo interno del viscosímetro.

Se introduce la esfera apropiada (dependiendo del intervalo de viscosidad requerido) y se mide con un cronómetro el tiempo transcurrido mientras la esfera cae entre dos marcas de referencia separadas por una determinada distancia.

En la tabla 1 se indican ejemplos de esferas usadas habitualmente:

Tabla 1

	ESFERA		
	N.º 1	N.º 2	N.º 3
Rango de medición, mPa.s	2-200	10 – 1.000	50 – 5.000
Material	Vidrio	Vidrio	Acero
Diámetro, mm	13,5	15,5	15,0
Masa, g	2,82	4,45	14,40
FACTOR	1,0	7,5	10,0

10

El resultado, expresado como viscosidad en mPa.s (cP, centipoises) a la temperatura a la que se realizó la medición, se obtiene multiplicando el valor de la lectura en el cronómetro (en segundos) por el factor correspondiente a la esfera utilizada, tal como se indica en la tabla 1:

15

$$\text{Viscosidad (mPa.s)} = \text{tiempo (s)} \times \text{factor esférico}$$

Viscosidad final

La viscosidad final de una resina preparada se determina mediante el uso de un viscosímetro rotacional y se indica en mPa.s (centipoises).

Material

- 5 - Viscosímetro rotacional de tipo LV, con una combinación de velocidad/husillo, que proporciona un porcentaje de escala entre el 20 y el 80 %
- Termómetro de escala 0 a 100 °C, con precisión $\pm 0,1$ °C
- Baños termostatzados para enfriar o calentar

Proceso

- La temperatura de la resina preparada de acuerdo con la presente invención se ajusta al valor indicado en las especificaciones técnicas correspondientes (en el contexto de la presente invención, la viscosidad se mide a la temperatura más común de 25 °C, aunque la prueba se puede realizar a cualquier otra
- 15 temperatura) con una precisión de $\pm 0,5$ °C.

- Se selecciona una combinación de velocidad/husillo, de modo que el valor de viscosidad de la muestra de resina que se va a analizar esté en un porcentaje de escala de entre el 20 y el 80 % (en la tabla 2 presentada a continuación, se resume la escala completa proporcionada por diferentes combinaciones de
- 20 velocidad y husillo).

- El husillo seleccionado se atornilla al cabezal y se sumerge en la muestra, de modo que esté completamente centrado en el recipiente y de modo que el nivel de la muestra coincida con la marca de inmersión sobre el husillo.

- Se pone en marcha el viscosímetro y se anota el valor indicado en la pantalla,
- 25 una vez que se ha estabilizado la lectura.

Tabla 2

		HUSILLO			
		N.º 1	N.º 2	N.º 4	N.º 4
VELOCIDAD (rpm)	0,3	20000 mPa.s	100000 mPa.s	400000 mPa.s	2000000 mPa.s
	0,6	10000 mPa.s	50000 mPa.s	200000 mPa.s	1000000 mPa.s
	1,5	4000 mPa.s	20000 mPa.s	80000 mPa.s	400000 mPa.s
	3,0	2000 mPa.s	10000 mPa.s	40000 mPa.s	200000 mPa.s
	6,0	1000 mPa.s	5000 mPa.s	20000 mPa.s	100000 mPa.s
	12	500 mPa.s	2500 mPa.s	10000 mPa.s	50000 mPa.s
	30	200 mPa.s	1000 mPa.s	4000 mPa.s	20000 mPa.s
	60	100 mPa.s	500 mPa.s	2000 mPa.s	10000 mPa.s

El resultado se expresa como viscosidad en mPa.s (cP, centipoises) a la temperatura a la que se realizó el ensayo (en este caso particular, 25 °C).

5

Densidad

Se determinó la densidad (peso de una muestra de resina en una unidad de volumen) de las resinas obtenidas.

Material:

- 10 - Densímetro de diferentes escalas: 0,900-1,000, 1,000-1,100, 1,100-1,200, 1,200-1,300 y 1,300-1,400 g/cm³
- Termómetro con precisión $\pm 0,1$ °C
- Baño de agua de enfriamiento o baño de vapor
- Tubo de ensayo de 250 ml

15 **Proceso:**

La muestra se ajusta a la temperatura indicada en las correspondientes

especificaciones técnicas (lo más habitual es medir la densidad a 25 °C, aunque el ensayo se puede llevar a cabo a cualquier otra temperatura) con una precisión de $\pm 0,5$ °C.

La muestra se transfiere al tubo de ensayo y se sumerge el densímetro.

- 5 Mediante la lectura en el densímetro de la división que forma con la superficie del líquido, se obtiene el valor de la densidad, expresado en g/cm³ y especificando la temperatura a la que se realizó el ensayo.

Determinación del pH

- 10 El pH de las resinas, tanto final como durante la preparación, se determina mediante el uso de un medidor de pH.

Material:

- Medidor de pH
- Electrodo para medición de pH, con intervalo de 0 a 14 unidades
- 15 - Termómetro con precisión ± 1 °C
- Baño de agua de enfriamiento o baño de vapor

Proceso

- La muestra de resina se ajusta a la temperatura indicada en las correspondientes especificaciones técnicas (lo más habitual es medir el pH a 25 °C, aunque el ensayo se puede llevar a cabo a cualquier otra temperatura) con una precisión de ± 1 °C. Si el medidor de pH carece de una sonda para medir la temperatura, el valor al que se ha ajustado la muestra se introduce manualmente (el equipo que incorpora una sonda de temperatura realiza una compensación automática del valor de pH en las condiciones dadas).
- 20
 - 25 El electrodo se sumerge en la muestra de resina y se pulsa la tecla de medición

de pH.

Una vez que se estabiliza la lectura, se toma y se anota el valor de pH.

Contenido de sólidos

A continuación, se describe el método para determinar la cantidad de sólidos

5 contenidos en la resina final.

Material

- Balanza de pesaje analítica (precisión: 0,1 mg)
- Placas de aluminio de 40-50 mm de diámetro y 10-20 mm de altura
- Pipeta graduada de 5 ml
- 10 - Pinzas
- Estufa con circulación de aire con capacidad para mantener la temperatura a 105 ± 1 °C
- Desecador con gel de sílice

Procedimiento

15 Se secan tres placas en el horno durante un mínimo de 15 minutos a 105 ± 1 °C, se enfrían en un desecador y se taran.

Se pesa una muestra de resina en cada una de las placas (cantidad suficiente para que cada muestra contenga aproximadamente 0,45 gramos de resina sólida).

20 Se añaden 5 ml de agua destilada a cada muestra de resina colocada en las placas, y se agita suavemente cada una, hasta que su contenido esté bien homogeneizado, evitando que se produzcan proyecciones.

Las placas se colocan en la estufa y se mantienen durante tres horas a 105 ± 1 °C.

25 Después de este tiempo, las placas se dejan enfriar en un desecador y se

pesan.

El contenido de sólidos en la resina se calcula tal como sigue:

$$\text{Contenido de sólidos (\% en peso)} = A \times 100 / B$$

5

en donde:

A: peso de resina seca (g)

B: Peso de muestra inicial (g)

Tiempo de gel

- 10 En el presente documento se describe el método para determinar el tiempo que tarda una resina en gelificarse a 100 °C, con la adición de un catalizador.

Reactivos

- Catalizador: Solución de sulfato de amonio al 25 % ($\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$)

Material

- 15
- Vaso de precipitados de 100 ml
 - Varilla de agitación de vidrio
 - Báscula de pesaje de triple brazo (precisión: 0,1 g)
 - Pipeta graduada de 2 ml
 - Jeringa de plástico de 2 ml
- 20
- Conjunto para determinar el tiempo de gelificación que consiste en:
 - Matraz esférico de 1000 ml con tres boquillas de vidrio esmerilado 29/32
 - Refrigerante con esmerilado 29/32
 - Manta calefactora para matraces esféricos de 1000 ml
- 25
- Tapones de esmerilado de caucho o teflón 29/32 con

orificio de 16 mm de diámetro para la inserción del tubo de ensayo

- Tubo de ensayo de vidrio Pyrex con brida y dimensiones: 16 mm de diámetro externo, 160 mm de longitud y 1,2 mm de espesor de pared.
- 5 - Alambre fino de acero inoxidable con un extremo curvo
- Cronómetro

Proceso

Se pesan 100 gramos de la resina que se va a ensayar en un vaso de precipitados y se añaden 2 ml de solución de sulfato de amonio. Se agita bien
10 con la varilla de vidrio hasta obtener una mezcla homogénea.

Con la jeringa, se toman 1,5 ml de la mezcla anterior y se transfieren a un tubo de ensayo, teniendo cuidado de que no queden gotas adheridas a las paredes. El alambre de acero inoxidable se coloca dentro del tubo para su agitación. El tubo de ensayo se inserta a través del tapón de una de las bocas del matraz
15 hasta el borde, de modo que el extremo inferior del tubo esté sumergido en el agua hirviendo que contiene el matraz y se inicia el cronómetro. La mezcla dentro del tubo se agita suavemente con el extremo curvo del alambre fino.

El tiempo de gel, medido con un cronómetro y expresado en segundos, es el tiempo transcurrido desde el instante en que se introduce el tubo en el baño de
20 agua hasta que la resina se endurece.

Formaldehído libre

El contenido de formaldehído libre en las resinas finales se midió siguiendo la norma UNE EN 1243.

Punto de niebla (turbidez)

25 Una muestra de la resina se extrae del reactor a un vaso de precipitados de

250 ml. El vaso de precipitados se coloca en un baño frío y se agita para enfriarlo. La temperatura (°C) a la que la resina cambia de transparente a lechosa es el punto de niebla.

EJEMPLO 1: Ejemplos comparativos

5 Ejemplo 1a: Condensación alcalina de la primera etapa a una relación molar F/U = 5,00

Se cargan 463,7 g de formaldehído al 55 % en peso (temperatura 60 °C; pH 3,4). El pH se ajusta con NaOH al 25 % (p/p) a un valor dentro del intervalo de 7,0-7,5. Se añaden 102,0 g de urea. La exotermia eleva la temperatura hasta 10 99 °C. Se enfría hasta 80 °C y el pH se ajusta de nuevo a 7,0-7,5.

Se añaden 102,0 g de urea. La condensación alcalina continúa a una temperatura de aproximadamente 85 °C, hasta que las muestras precipitan a una temperatura de 45 °C (punto de niebla). Al cabo de 25 minutos, la condensación alcalina finaliza añadiendo ácido fórmico al 20 % (p/p), para 15 reducir el pH a un valor dentro del intervalo de 5,0-5,6. Después, la resina en el reactor pasa de transparente a opalescente. Se condensa a una temperatura de 90 °C y pH 5,0, hasta alcanzar una viscosidad de 155 mPa.s. En ese momento, el pH se ajusta dentro de un intervalo de 8,0-8,5 y la temperatura de reacción se reduce a 95 °C. Se añaden 120 g de melamina. Se aplica 20 calentamiento para mantener la temperatura a 85 °C, y la condensación continúa hasta que se alcanza una viscosidad a 25 °C de 400 mPa.s. Una vez que se ha alcanzado esta viscosidad, se añade NaOH al 25 % (p/p) para ajustar el pH dentro de un intervalo de 9,0-9,5. Se enfría hasta 70 °C y se añaden 188,0 g de urea, reduciendo la temperatura hasta 56 °C. Se mantiene 25 durante 15 minutos. El pH se ajusta en un intervalo de 9,0 a 9,5. Se enfría a

25 °C. La resina obtenida se analiza después de 24 horas; los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 3.

Ejemplo 1b: resina siguiendo la divulgación del documento US4536245A

Se prepara una resina de melamina-urea-formol, siguiendo las instrucciones proporcionadas en el ejemplo 2A del documento US4536245A.

La resina obtenida se analiza después de 24 horas; los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 3.

Ejemplo 1c: resina preparada siguiendo la divulgación de CN108795352A

Se prepara una resina de melamina urea formol siguiendo la divulgación de CN108795352A, particularmente, se prepara una resina con una relación molar formaldehído:urea:melamina de 2,5:1:0,8.

La resina obtenida se analiza después de 24 horas; los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b	Ejemplo 1c
Viscosidad a 25 °C, mPa.s	175	167	181
Densidad a 25 °C, g/cm ³	1,292	1,289	1,290
pH a 25 °C	9,1	9,1	9,2
Formaldehído libre, %	0,08	0,08	0,08
Tiempo de gel, s	118	120	121
Tolerancia al agua	3,66	1,12	0,3
Contenido de sólidos, %	65,6	65,4	65,4

Aspecto	blanquecino	blanquecino	blanquecino
---------	-------------	-------------	-------------

EJEMPLO 2. Preparación de una resina de acuerdo con la presente invención

Se cargan 463,7 g de formaldehído al 55 % en peso (temperatura 60 °C; pH
 5 3,4). El pH se ajusta con NaOH al 25 % (p/p) a un valor dentro del intervalo de
 8,0-8,5. Se añaden 60 g de melamina. Se calienta hasta 90 °C y se mantiene
 durante 15 minutos.

Se añaden 102 g de urea y se mantiene la temperatura a 90 °C durante 30
 minutos. Se añaden 102 g de urea. Se calienta a 90 °C. Se condensa a una
 10 temperatura de 90 °C y pH 6,5, hasta que se alcanza una viscosidad a 25 °C
 de 155 mPa.s. A continuación, el pH se ajusta a un intervalo de 8,0-8,5 y la
 temperatura se reduce a 75 °C. Se añaden 60 g de melamina. Se aplica
 calentamiento para mantener la temperatura a 85 °C, y la condensación
 continúa hasta que se alcanza una viscosidad a 25 °C de 400 mPa.s. Una vez
 15 que se ha alcanzado esta viscosidad, se añade NaOH al 25 % (p/p) para
 ajustar el pH dentro de un intervalo de 9,0-9,5. Se enfría hasta 70 °C y se
 añaden 188 g de urea, reduciendo la temperatura hasta 56 °C. Se mantiene
 durante 15 minutos. El pH se ajusta en un intervalo de 9,0 a 9,5. Se enfría a
 25 °C. La resina obtenida se analiza después de 24 horas; los resultados
 20 obtenidos se muestran en la tabla 4:

Tabla 4

Viscosidad a 25 °C, mPa.s	140
Densidad a 25 °C, g/cm ³	1,287
pH a 25 °C	9,0
Formaldehído libre, %	0,08
Tiempo de gel, s	119
Tolerancia al agua	1,59
Contenido de sólidos, %	65,4
Aspecto	Transparente

EJEMPLO 3. Preparación de una resina de acuerdo con la presente invención

- 5 Se cargan 463,7 g de formaldehído al 55 % en peso (temperatura 60 °C; pH 3,4). El pH se ajusta con NaOH al 25 % (p/p) a un valor dentro del intervalo de 8,0-8,5. Se añaden 120 g de melamina. Se calienta hasta 90 °C y se mantiene durante 15 minutos.
- Se añaden 102 g de urea y se mantiene la temperatura a 80 °C durante 30
- 10 minutos. Se añaden 94,1 g de urea. Se calienta a 80 °C. Se condensa a una temperatura de 80 °C y pH 6,5, hasta que se alcanza una viscosidad a 25°C de 200 mPa.s. A continuación, el pH se ajusta a un intervalo de 7,5-8,0 y la temperatura se reduce a 75 °C. Se añaden 72,2 g de urea. Se aplica calentamiento para mantener la temperatura a 75 °C, y la condensación

continúa hasta que se alcanza una viscosidad a 25 °C de 300 mPa.s. Una vez que se ha alcanzado esta viscosidad, se añade NaOH al 25 % (p/p) para ajustar el pH dentro de un intervalo de 9,0-9,5. Se enfría hasta 70 °C y se añaden 123,8 g de urea, reduciendo la temperatura hasta 56 °C. Se mantiene durante 15 minutos. El pH se ajusta en un intervalo de 9,0 a 9,5. Se enfría a 25 °C. La resina obtenida se analiza después de 24 horas; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5:

Tabla 5

Viscosidad a 25 °C, mPa.s	163
Densidad a 25 °C, g/cm ³	1,287
pH a 25 °C	9,1
Formaldehído libre, %	0,08
Tiempo de gel, s	109
Tolerancia al agua	0,93
Contenido de sólidos, %	65,5
Aspecto	Transparente

EJEMPLO 4: Fabricación de tableros de partículas

- 10 Se fabricaron tableros de partículas usando las resinas de los ejemplos 1a, 1b, 1c, 2 y 3 indicados anteriormente.

Se usó un proceso convencional para fabricar tableros de partículas, tal como el que se muestra en la figura 1. Las condiciones particulares aplicadas en dicha fabricación fueron las siguientes:

Cola seca sobre madera seca: capa exterior: 4,5 %; capa interior: 3,5 %

Emulsión de parafina seca sobre madera seca: 0,60 % la capa exterior y
0,40 % la capa interior

Temperatura de prensado: 200 °C.

5 Tiempo de prensado: 145 segundos

Los resultados se muestran en la tabla 6:

Tabla 6

PARÁMETRO	Ejemplo 1a (Comparativo)	Ejemplo 1b (Comparativo)	Ejemplo 1c (Comparativo)	Ejemplo 2 (Invención)	Ejemplo 3 (Invención)
Espesor, mm	15,65	15,6	15,6	15,60	15,5
Densidad, kg/m ³	660	659	658	661	654
Unión interna, N/mm ² . UNE EN 312	6,2	6,1	6	6,6	6,9
Absorción de agua, % UNE EN 312	10,3	10,6	10,8	10,8	10,7
Hinchamiento en agua, %. UNE EN 312	2,1	2,1	2,1	2,1	1,9
Contenido de formaldehído (al 6,5 % de humedad) mg/100 g de tablero. UNE EN 12460-5	8,3	8,3	8,5	8,2	8,1

EJEMPLO 5: Determinación de la estabilidad de resinas comparativas y de la invención

Se determinó la estabilidad de las resinas de los ejemplos 1a, 1b, 1c, 2 y 3, a dos temperaturas de almacenamiento diferentes: 22 y 30 °C. La evolución de la viscosidad, medida a 25 °C, y expresada en mPa.s se representó en los gráficos correspondientes. La estabilidad de las resinas de los ejemplo 1a, 2 y 3 se representa en las figuras 3 y 4; en las figuras 5 y 6, se han representado adicionalmente las resinas de los ejemplos 1b y 1c. Como puede observarse, la estabilidad de las resinas de acuerdo con los ejemplos 2 y 3, es decir, de acuerdo con la presente invención, es claramente mayor que la estabilidad de las resinas comparativas 1a, 1b y 1c.

EJEMPLO 6: Reactividad con catalizadores (tiempo de gel) de resinas comparativas y de la invención

El tiempo de gel, que es representativo de la reactividad con catalizadores, se determina midiendo el tiempo que tarda una resina en gelificarse a 100 °C, con la adición de un catalizador, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

Se determinó la reactividad de las resinas de los ejemplos 1a, 2 y 3 con dos catalizadores diferentes. Los resultados se muestran en la tabla 7:

20

Tabla 7

Tiempo de gel, segundos	EJEMPLO 1a	EJEMPLO 2	EJEMPLO 3
Nitrato de amonio, 25 %	127	127	118
Sulfato de amonio, 25 %	118	119	109

EJEMPLO 7: Fabricación de tableros de fibras con resinas comparativas y de la invención:

Se fabricaron tableros de fibra usando las resinas de los ejemplos 1a, 1b, 1c, 2 y 3 anteriores.

- 5 Se utilizó un proceso convencional para fabricar tableros de fibras, tal como el que se muestra en la figura 2. Las condiciones particulares aplicadas en dicha fabricación fueron las siguientes:

Condiciones de los tableros:

Cola seca sobre madera seca: 7 %

- 10 Emulsión de parafina seca sobre madera seca: 1,50 %

Catalizador seco sobre madera seca: 0,7 %

Temperatura de prensado: 200 °C.

Tiempo de prensado: 135 segundos

Los resultados se muestran en la tabla 8:

15

Tabla 8

PARÁMETRO	Ejemplo 1a (Comparativo)	Ejemplo 1b (Comparativo)	Ejemplo 1c (Comparativo)	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Espesor, mm	17,65	17,65	17,65	17,60	17,55
Densidad, kg/m ³	749	750	749	750	748
Unión interna, N/mm ² . UNE EN 622	11,1	10,2	10,1	10,9	11,9

Absorción de agua, % UNE EN 622	24,0	25,7	27	20,5	30,0
Hinchamiento en agua, %. UNE EN 622	6,4	6,4	6,4	6,1	7,0
Contenido de formaldehído (al 6,5 % de humedad) mg/100 g de tablero. UNE EN 12460-5	7,4	7,5	7,6	7,2	6,6

EJEMPLO 8: Fabricación de contrachapado.

Se fabricó contrachapado usando las resinas del ejemplo 1a, el ejemplo 2 y el ejemplo 3.

- 5 Las composiciones de resina se formularon tal como sigue:

100 kg de resina
20 kg de harina de trigo
3 kg de nitrato de amonio
9,5 kg de agua.

- 10 Se produjo un contrachapado de 12 mm de espesor, y los resultados de acuerdo con la norma EN-314 se muestran en la tabla 9 a continuación:

Tabla 9

Resina	Temperatura de prensado	Tiempo de prensado	Resistencia N/mm2	Fallo
Ejemplo 1a	100 °C	7 minutos	1,02	68 %
Ejemplo 2	100 °C	7 minutos	1,02	71 %
Ejemplo 3	100 °C	7 minutos	1,05	74 %