(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C07D 251/62 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년01월25일
(11) 등록번호 10-0674785
(24) 등록일자 2007년01월19일

(21) 출원번호	10-2002-7005604	(65) 공개번호	10-2002-0059423
(22) 출원일자	2002년05월01일	(43) 공개일자	2002년07월12일
심사청구일자	2005년09월23일		
번역문 제출일자	2002년05월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/NL2000/000715	(87) 국제공개번호	WO 2001/32635
국제출원일자	2000년10월05일	국제공개일자	2001년05월10일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니,

(30) 우선권주장 1013456 1999년11월02일 네덜란드(NL)

(73) 특허권자 디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1

(72) 발명자 아아르츠베로니카레오나르다요제피나
네덜란드비이크파터쿠스터스패드23

트지오에트제이트지엔
네덜란드싯타르트힐렌래드트스트라아트7

리이켈레마쾨르트

네덜란드비이크프린스마우리츠라안73

(74) 대리인 김명신
박장규

심사관 : 정영자

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 결정질 멜라민 및 이를 포함하는 아미노-포름알데히드 수지

(57) 요약

본 발명은 비표면적 : 0.7-5㎡/g, 산소-함유 성분의 함량 < 0.7 중량%, APHA 색상 : 17 이하, 멜람 : 1.5 중량% 이상의 특성들을 갖는 다결정질 멜라민 분말, 및 멜람 함량이 1.5 중량%인 다결정질 멜라민이 사용되는 아미노-포름알데히드 수지에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

비표면적은 0.7~5 ㎡/g이며;

산소-함유 성분들의 함량은 0.7 중량% 이하이고;

APHA 색상은 17 이하이며;

멜람은 1.5 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 다결정질 멜라민 분말.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

비표면적은 0.9 ㎡/g 내지 3 ㎡/g인 것을 특징으로 하는 다결정질 멜라민 분말.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

색상은 15 APHA 이하인 것을 특징으로 하는 다결정질 멜라민 분말.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

멜람 농도는 2.0 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 다결정질 멜라민 분말.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

멜람 농도는 2.5 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 다결정질 멜라민 분말.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

산소-함유 성분들의 함량은 0.4 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 다결정질 멜라민 분말.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

ARC(암멜린-관련 화합물; Ammeline-Related Compounds) 함량은 0.15 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 다결정질 멜라민 분말.

청구항 8.

멜람 함량이 1.5 중량% 이상인 다결정질 멜라민을 포함하는 아미노-포름알데히드 수지.

청구항 9.

삭제

명세서

본 발명은 결정질 멜라민, 특히 다결정질 멜라민 분말, 및 이를 포함하는 아미노-포름알데히드 수지에 관한 것이다.

멜라민은 공업적인 규모에서 여러가지 방법으로 제조된다. 수용액으로부터 멜라민을 결정화하는 방법, 기체상으로부터 멜라민을 직접 수득되는 방법, 및 고압(7~25 ㎫)에서 멜라민을 합성하고, 수득된 멜라민 용융물을 암모니아 대기에서 분무하여 냉각시키는 방법이 있다. 상기 마지막 방법에서는 추가의 정제 단계없이 사용될 수 있는 결정질 분말이 수득된다.

첫번째 방법에 따라 수득된 결정질 멜라민은 매우 순수한 멜라민으로 구성되어 있지만, 그 결정들이 비교적 커서, 물 또는 물/포름알데히드 혼합물과 같은 용매내 용해 속도가 늦다. 이와 같이 수득된 멜라민은 종종 분쇄시켜서 보다 적당하게 더 작은 입자로 수득한다. 더 작은 입자들은 높은 용해 속도를 가지는 반면, 이들은 또한 낮은 벌크 밀도 및 불량한 유동 특성을 가진다. 그 결과, 수득된 생성물은 용해 속도, 벌크 밀도 및 유동 특성의 관점에서 최적은 아니다. 기체상으로부터 직접 회수된 멜라민은 매우 미세하며, 결과적으로 불량한 벌크 밀도 및 불량한 유동 특성을 가진다. 암모니아 대기에서 멜라민 용융물을 분무 및 냉각하는 단계를 포함하는 방법에 따라 수득된 결정질 멜라민은 적당한 유동 특성과 조합된 양호한 용해 속도 및 반응 특성을 갖는 다결정질 멜라민 분말이다.

다결정질 멜라민 분말은 다결정질 입자들로 구성된다. 이는 큰 입자들(> 20 ㎛)은 다수의 작은 입자들이 서로 결합하여 큰 다공성 입자들을 형성한다는 것을 의미한다. 그 결과, 다결정질 입자들은 양호한 유동 특성과 같은 큰 결정들의 잇점을 갖는 동시에 작은 입자와 보통 연관된 높은 비표면적을 모두 가진다. 주사전자현미경 사진은 상기 입자들과 물에서 결정화된 멜라민사이의 명확한 차이를 보여준다. 암모니아 대기 중에 멜라민 용융물을 분무시킴으로써 수득된 입자들은 콜리플라워형 구조를 가진다. 물에서 결정화된 멜라민은 결정 크기가 50 ㎛ 이상인 실질량의 결정을 함유한다.

고압에서 멜라민 용융물이 수득되고 이를 암모니아 대기에서 냉각시킨, 다결정질 멜라민의 제조 방법은 US-4,565,867에 기술되어 있다. 특히, 상기 특허 명세서에는 10.3 ㎫ 내지 17.8 ㎫의 압력 및 354 ℃ 내지 427 ℃의 온도의 반응기내에서 요소가 열분해되어 반응기 생성물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 상기 반응기 생성물은 액체 멜라민, CO_2 및 NH_3을 함유하며, 가압하에 혼합 스트림으로서 분리기로 옮겨진다. 상기 반응기와 실제로 동일한 압력 및 온도에서 유지된 상기 분리기에서, 상기 반응기 생성물은 기체상 스트림과 액체 스트림으로 분리된다. 기체상 스트림은 CO_2 및 NH_3 오프-가스(off-gas) 및 멜라민 증기를 함유한다. 액체 스트림은 주로 액체 멜라민을 포함한다. 기체상 스트림은 세정기(scrubber) 유닛으로 옮겨지며, 반면 액체 멜라민은 생성물-냉각 유닛으로 옮겨진다. 세정기 유닛에서, 멜라민 증기를 포함한, 상기 CO_2 및 NH_3 오프-가스는 요소를 예열하고 폐가스로부터 존재하는 멜라민을 제거하기 위한 방법에 필요한 용융 요소에 의해, 반응기의 압력과 실제로 동일한 압력에서 세정된다. 그후, 상기 멜라민을 함유하는, 예열된 용융 요소는 반응기에 공급된다. 생성물 냉각기에서, 액체 멜라민은 압력이 감소되며, 액체 냉각 매질에 의해 냉각되어 세정 또는 추가의 정제 없이 고체 멜라민 생성물을 제조한다. US-4,565,867은 액체 냉각 매질로서 액체 암모니아를 우선적으로 사용한다.

US-4,565,867에 따른 방법의 단점은 수득된 멜라민이 황색을 띠어서, 그 결과 모든 멜라민 용도에 사용될 수 없다는 점이다.

US-4,565,867에 따라 수득된 다결정질 멜라민은 멜라민 색상이 덜 중요한 아미노-포름알데히드 수지에 사용될 수 있다. 아미노-포름알데히드 수지, 가령 멜라민-포름알데히드 수지(MF), 요소-포름알데히드 수지(UF) 및 멜라민-요소-포름알데히드(MUF) 수지가 일반적으로 알려져 있다. US-A-5120821에는 멜라민 제조 방법의 불순물의 2~8 %를 여전히 함유하는 멜라민으로부터 출발하여 멜라민-포름알데히드 수지의 제조 방법이 기술되어 있다. 상기 불순물은 소량의 암멜린, 암멜리드, 우레이도멜라민, 멜렘 및 멜람을 포함한다. 상기 불순물 조합의 증가는 투명한 용도를 위한 아미노-포름알데히드 수지에 사용하기에는 특히 바람직하지 않다. 산소-함유 화합물의 함량이 너무 높으면, 수지 용액의 pH가 감소되어, 불안정한 수지가 얻어질 수 있다. pH 감소는 산소-함유 화합물인 암멜린, 암멜리드 및 시아누르산, ARC(암멜린-관련 화합물; Ammeline-Related Compounds)에 의해 야기된다.

본 발명의 목적은 멜라민 용융물로부터 멜라민이 건조 분말로서 직접 수득되는 고압 멜라민 방법에 의해 개선된 결정질 멜라민 분말을 수득하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 고압 멜라민 방법에 의해 물 중의 높은 용해 속도, 허용가능한 유동 특성, 낮은 함량의 산소-함유 화합물 및 양호한 색상을 갖는 결정질 멜라민 분말을 수득하는 것이다.

매우 개선된 특성을 갖는 아미노-포름알데히드 수지가 고압 방법에 의해 수득되는 멜라민을 사용하여 수득될 수 있으며, 높은 멜람 함량을 포함하는 특성의 조합을 나타낸다는 것을 발견하였다.

본 발명은 다결정질 멜라민 분말, 특히 액상 방법에 의해 수득되며 하기의 특성들을 갖는, 다결정질 멜라민 분말에 관한 것이다:

- APHA 색상: 17 이하

- 멜람: 1.5 중량% 이상

- 산소-함유 성분들의 함량: 0.7 중량% 이하

- 비표면적: 0.7 ㎡/g 내지 5 ㎡/g.

삭제

멜라민 분말 중의 멜람 농도는 바람직하게는 2 중량% 이상, 특히 2.5 중량% 이상이다.

바람직하게는, 산소-함유 화합물들의 함량은 0.4 중량% 이하이다. 산소-함유 화합물들 중 ARC 함량은 보통 0.15 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 특히 0.05 중량% 이하이다.

비표면적은 0.9 ㎡/g 내지 3 ㎡/g인 것이 바람직하다.

멜라민의 색상을 측정하기 위한 통상적인 방법은 소위 APHA 비색법(colorimetry)이다. 상기는 3의 F/M 비율을 갖는 멜라민-포름알데히드 수지의 제조 방법을 포함하며, 포름알데히드 35 중량%, 메탄올 7.5 중량% 내지 11.2 중량%, 및 산(포름산) 0.028 중량%를 함유하는 포름알데히드 용액이 사용된다. 상기 용액 중의 이론적인 고체 함량은 56 중량%이다. 멜라민 25 g을 상기 용액 51 g에 용해시키고, 이 혼합물을 85 ℃로 급속 가열시킨다. 약 3분후, 모든 멜라민이 용해된다. 2.0 몰/ℓ 탄산나트륨 용액 2 ㎖를 상기 용액에 첨가하고, 1~2 분동안 교반한다. 그후, 상기 혼합물은 40 ℃로 급속 냉각시킨다. 색상(colour)은 4 ㎝ 유리 큐벳을 구비한 Hitachi U100 분광광도계에 의해, 380 ㎚ 및 640 ㎚의 파장에서 상기 용액의 흡광도를 측정하고, 대조군 큐벳으로서 탈염수를 사용하여 흡광도를 측정하였다.

APHA 색상은 하기 수학식 1을 사용하여 계산된다:

수학식 1

$$APHA = f * (A380 - A640)$$

(상기 수학식 1에서,
A380은 380 ㎚에서의 흡광도이며;
A640은 640 ㎚에서의 흡광도이고;
f는 보정 계수이다)

보정 계수(f)는 염화코발트 및 헥사클로로백금산 칼륨으로부터 제조된 보정 용액상에서 380 ㎚에서의 흡광도 측정치에 기초하여 측정된다. 500 APHA 보정 용액은 보정 용액 1 ℓ당 헥사클로로백금산칼륨(Ⅳ) 1.245 g, 염화코발트(Ⅱ) 1.000 g 및 12M 염산 용액 100 ㎖를 함유한다. 상기 보정 용액을 10 APHA 및 20 APHA의 보정용으로 희석시킨다. 보정 계수(f)는 하기 수학식 2를 사용하여 계산된다:

수학식 2

$$f = APHA(\text{보정용액})/A380$$

(상기 수학식 2에서,
APHA(보정 용액)는 보정 용액의 APHA 값이며;
A380은 380 ㎚에서의 흡광도이다)

본 발명에 따른 방법으로 수득된 다결정질 멜라민의 색상은 17 APHA 이하, 바람직하게는 15 APHA 이하이다.

비표면적을 측정하기 위한 종래 방법은 BET 방법에 따른 기체 흡착법에 의한 방법이다. BET 방법에 대해서는 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; J. Am. Chem. Soc.; 60 (1938) 309에 기술되어 있다.

본 발명의 생성물의 다른 특징적인 특성의 예는 하기와 같다:

분말 공극 부피: 0.35~0.65 ㎤/g

요소 함량: < 0.3 중량%

우레이도멜라민 함량: < 0.3 중량%

암멜린 함량: < 0.14 중량%

암멜리드 함량: < 0.015 중량%

시아누르산 함량: < 0.01 중량%

구아니딘 함량: < 0.04 중량%

멜라민의 제조예는 용융물의 형태로 원료로서 요소로부터 출발하는 것이 바람직하다. NH_3 및 CO_2가 멜라민 제조 중에 부산물로서 생성되며, 이는 하기 반응식 1에 따라 진행된다:

반응식 1

$$6CO(NH_2)_2 \rightarrow C_3N_6H_6 + 6NH_3 + 3CO_2$$

상기 제조에는 고압, 바람직하게는 5 ㎫ 내지 25 ㎫에서 촉매없이 실시될 수 있다. 반응 온도는 325 ℃ 내지 450 ℃에서 다양하며, 350 ℃ 내지 425 ℃가 바람직하다. NH_3 및 CO_2 부산물은 보통 인접한 요소 플랜트로 재순환된다.

상기의 본 발명의 목적은 고압 방법을 사용하여 요소로부터 멜라민을 제조하기에 적당한 설비에서 달성될 수 있다. 본 발명에 적당한 설비는 세정기 유닛, 기체/액체 분리기 또는 분리형 기체/액체 분리기와 결합된 반응기, 선택적으로는 후-반응기 또는 숙성 용기 및 1개 이상의 용기로 구성된 냉각 유닛을 포함한다.

상기 방법의 실시양태에서, 멜라민은 세정기 유닛, 멜라민 반응기, 기체/액체 분리기 및 냉각 유닛을 포함하는 설비에서 요소로부터 제조된다. 상기는 요소 플랜트로부터의 요소 용융물을 세정기 유닛에 5 ㎫ 내지 25 ㎫, 바람직하게는 6 ㎫ 내지 15 ㎫의 압력 및 요소의 용융점 이상의 온도에서 공급하는 것을 포함한다. 상기 세정기 유닛은 세정기내에서 추가의 냉각을 확보하기 위해 냉각 재킷을 구비할 수 있다. 세정기 유닛은 또한 내부 냉각체를 구비할 수 있다. 세정기 유닛에서, 액체 요소는 반응기의 다운스트림에 있는 기체/액체 분리기로부터의 반응 기체와 접촉한다. 반응 기체는 주로 CO_2와 NH_3로 구성되어 있으며, 다량의 멜라민 증기를 함유한다. 용융된 요소는 폐가스로부터의 멜라민 증기를 세정하며, 상기 멜라민을 반응기로 되운반한다. 세정 과정에서, 폐가스는 반응기의 온도(즉, 350~425 ℃)로부터 170~270 ℃로 냉각시키고, 요소는 170~270 ℃로 가열한다. 오프-가스는 세정기 유닛의 상부로부터 제거하고, 요소 플랜트로 재순환시켜서, 이들은 여기에서 요소 제조를 위한 원료로서 사용된다.

예열된 요소는 세정된 멜라민과 함께 세정기 유닛으로부터 추출되어, 고압 펌프를 통해 5 ㎫ 내지 25 ㎫, 바람직하게는 6 ㎫ 내지 15 ㎫의 압력을 갖는 반응기로 공급된다. 선택적으로는 반응기위에 세정기 유닛을 위치시킴으로써 멜라민 반응기로 요소 용융물을 옮기기 위해 중력을 사용한다.

반응기에서, 용융된 요소는 멜라민, CO_2 및 NH_3으로 전환되는 조건하에 상기 보고된 압력에서 325 ℃ 내지 450 ℃, 바람직하게는 대략 350 ℃ 내지 425 ℃의 온도로 용융된 요소를 가열한다. 다량의 암모니아가 예를 들어 액체 또는 열증기의 형태로 반응기에 미터링될 수 있다. 공급된 암모니아는 멜라민의 목적하지 않는 축합 생성물의 형성을 억제하거나, 또는 반응기내 혼합을 촉진시키기 위해 제공될 수 있다. 반응기에 공급된 암모니아의 양은 요소 1몰당 0몰 내지 10몰이며, 바람직하게는 요소 1몰당 암모니아 0몰 내지 5몰, 특히 암모니아 0몰 내지 2몰이 사용된다.

반응에서 형성된 CO_2 및 NH_3 뿐만 아니라 추가로 공급된 암모니아는 반응기의 다운스트림에 위치한 기체/액체 분리기내 액체 멜라민으로부터 분리된다. 암모니아를 반응기의 다운스트림에 위치한 상기 기체/액체 분리기에 공급하는 것이 유리하다. 암모니아의 양은 멜라민 1몰당 암모니아 0.1~15 몰, 바람직하게는 0.3~10 몰이다. 이는 이산화탄소가 급속 분리된다는 잇점을 가지고 있으며, 따라서 산소-함유 부산물의 형성이 억제된다. 반응기 중의 압력이 낮은 경우에서보다 반응기 중의 압력이 더 높은 경우에 많은 양의 암모니아가 사용된다.

멜라민의 용융점 내지 450 ℃의 온도를 갖는 액체 멜라민은 반응기의 다운스트림에 위치한 기체/액체 분리기로부터 회수되어 분무하기 전에 멜라민의 용융점 이상의 온도로 선택적으로 냉각시킨다. 멜라민 용융물은 선택적으로 암모니아 기체와 함께 냉각 유닛(상기 냉각 유닛에서, 액체 멜라민 용융물은 암모니아 환경에서 분무 장치에 의해 분무되고 기체 또는 증발성 매질에 의해 0.1~10 ㎫, 바람직하게는 0.1~2 ㎫의 압력에서 냉각됨)으로 옮겨지며, 그 결과 분말이 형성되며, 선택적으로 추가의 냉각후 분말은 50 ℃ 이하의 온도를 갖는다. 냉각 매질로서 암모니아를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 다결정질 멜라민 중의 멜람 함량에 영향을 미치기 위한, 두가지 필수 결정 변수는 반응기내 암모니아 압력 및 반응기내 온도라는 것을 알아냈다. 주어진 한계내에서 반응기내 암모니아 압력을 감소시킴으로써 멜람 함량을 증가시킬 수 있었다. 역으로, 멜람 함량은 반응기내 암모니아 압력이 증가될때 감소될 것이다. 주어진 한계내에서 반응기 온도를 증가시킴으로써 또한 멜람 함량을 증가시킬 수 있다. 역으로, 멜람 함량은 반응기 온도가 낮아질때 감소할 것이다.

본 발명에 따른 다결정질 멜라민 분말을 사용함으로써 놀라운 특성들을 갖는 아미노-포름알데히드 수지를 얻을 수 있다는 것을 알아냈다. 이는 수지 자체를 제조하는 중의 특성 및 상기 수지를 사용하여 제조된 최종 생성물의 특성 모두에 적용한다.

그러므로, 본 발명은 높은 멜람 함량, 바람직하게는 1.5 중량% 이상, 특히 2 중량% 이상, 보다 바람직하게는 2.5 중량% 이상을 갖는 본 발명에 따른 다결정질 멜라민을 포함하는 아미노-포름알데히드 수지에 관한 것이다.

수지 제조 시간은 초기 pH를 낮추지 않으면서 10~20 %까지 단축시킬 수 있다는 것을 알아냈다. 수지 제조 시간은 pH 의존성이며, 다른 특성들과 연관되어 최적으로 나타난다. 수지 안정성은 수지의 pH가 낮을때 감소할 것이다. pH가 너무 높으면 포름알데히드 분해와 연관된 바람직하지 않은 부반응이 야기된다. 실시예 Ⅲ 및 비교 실험예 A는 수지 용액과 동일한 pH에서 수지 제조 시간이 단축되는 것을 입증하고 있다.

본 발명에 따른 다결정질 멜라민에 의해 제조된 수지는 기체상 방법에 의한 표준 멜라민을 기초로 하여 제조된 수지에 비해 개선된 저장 안정성을 나타낸다는 것을 추가로 알아냈다. 실시예 Ⅳ 및 비교 실험예 B는 안정성이 배가됨을 보여준다. 두 실험예에서, 1.5의 포름알데히드/멜라민 (F/M) 몰비율 및 pH 8.8의 포르말린을 사용하였다.

F/M 비율이 증가할때 안정성은 보다 더 개선된다. 높은 F/M 비율의 또 다른 실험예에서, 기체상 방법에 의해 수득된 표준 멜라민에 기초한 동일한 F/M 비율을 갖는 수지에 대해 4주 안정성이 측정된 것에 비해, 본 발명에 따른 다결정질 멜라민 분말에 기초한 수지에 대해 6주 안정성을 측정하였다.

본 발명에 따른 다결정질 멜라민을 사용하여 제조된 수지는 또한 제조 중에 pH 변동에 대해 덜 민감한 것으로 입증되었으며, 따라서 산 및 염기 투여량에 있어서의 정확하지 않아도 축합 시간 및 수지 안정성의 변화에 대한 영향이 보다 덜 심각한 결과를 가진다.

멜라민 외에, 아미노-포름알데히드 수지는 또한 요소와 같은 다른 아미노 화합물 0~40 중량%를 함유할 수 있다.

아미노-포름알데히드 수지는 (장식용) 상부 적층물에, 아교에, 도자기 및 전기물품과 같은 스크래치-내성 제품을 제조하기 위한 성형분말로서 사용된다. 상기를 위해, 아미노-포름알데히드 수지는 우수한 기계적 특성, 예를 들어 높은 강도 및 표면경도(내마모성 및 스크래치 내성) 및 충분히 높은 내열성을 필요로 한다.

상부 적층물은 당업자에게 알려진 방법으로 아미노-포름알데히드 수지로 종이와 같은 담체를 함침시킴으로써 통상 제조된다. 이를 실시함에 있어서, 선택적으로 종래 첨가제를 보충하면서 본 발명에 따른 다결정질 멜라민 분말에 기초한 아미노-포름알데히드 수지와 함침되는 1개 이상의 담체 시트층으로 구성된 시트 생성물이 경화시에 우수한 가요성(flexible)을 가진다는 것을 알아냈다(실시예 Ⅴ 및 비교 실험예 C 참조). 우수한 가요성은 보통 낮은 F/M 비율을 갖는 수지를 사용할때 수득된다. 2 중량%의 멜람을 갖는 본 발명에 따른 다결정질 멜라민을 사용했을때, 1.39의 F/M 비율이 양호한 후-성형가능한 저압 적층물(LPL)을 형성할 수 있다는 것이 입증된다. 후-성형가능한(post-formable)이라는 용어는 물품이 형성된 후에 변형될 수 있다는 것을 의미한다. 다른 공지된 멜라민, 예를 들어 기체상 방법에 의해 수득된 멜라민에 의해, 1.39의 F/M 비율은 낮은 용해 속도로 인해 대기압 조건에서 불가능하다. 비교 실험예 C에서, 대기압 조건에서 1.49의 F/M 비율만 가능한 기체상 멜라민에 기초한 수지가 선택되었다. 실시예 Ⅴ의 본 발명에 따른 다결정질 멜라민에 기초한 적층물의 후-성형가능성은 2배 더 양호했다는 것을 알아냈다.

본 발명에 따른 다결정질 멜라민으로 제조된 수지를 사용한 적층물은 공지 멜라민으로 제조된 수지를 사용하여 제조된 적층물보다 높은 표면 광택을 나타낸다는 것을 또한 알아냈다. 상기 결과는 실시예 Ⅵ 및 비교 실험예 D에 상술되어 있다.

본 발명에 따른 다결정질 멜라민 분말은 아미노-포름알데히드 수지의 분무-건조된 분말 및 첨가제에 사용될 수도 있으며, 상기 잇점도 또한 발휘한다.

본 발명은 하기의 실시예를 참고하여 보다 상세히 설명될 것이다.

실시예 Ⅰ

온도가 400 ℃이고, 압력이 15 ㎫인 멜라민 용융물을 분무 장치에 의해 용기내에 주입하고, 이를 액체 암모니아로 냉각시켜 용기로 분무하였다. 용기내 온도는 160 ℃였다. 암모니아 압력은 0.1 ㎫였다. 1분후, 생성물을 주위온도로 냉각시키고, 용기에 공기를 주입하였다. 최종 생성물은 하기의 특성들을 갖는 다결정질 분말이었다:

비표면적 : 1.2 ㎡/g

산소-함유 성분들의 함량: 0.12 중량%

색상(APHA) : 14

멜람 : 2.4 중량%

멜렘 : 0.23 중량%

암모니아 농도 : 50 ppm

실시예 Ⅱ

온도가 402 ℃이고, 압력이 8.1 ㎫인 멜라민 용융물을 분무 장치에 의해 용기내에 주입하고, 이를 액체 암모니아로 냉각시켜 용기로 분무하였다. 용기 중의 온도는 146 ℃였다. 암모니아 압력은 1.4 ㎫였다. 1분후, 생성물을 주위온도로 냉각시키고, 용기에 공기를 주입하였다. 최종 생성물은 하기의 특성들을 갖는 다결정질 분말이었다:

비표면적 : 1.3 ㎡/g

산소-함유 성분들의 함량 : 0.11 중량%

색상(APHA) : 15

멜람 : 3.2 중량%

멜렘 : 0.59 중량%

암모니아 농도 : < 50 ppm

실시예 Ⅲ

멜람-함유 멜라민-포름알데히드 용액은 30% 포르말린 용액 1589 g 및 물 272 g 중에 본 발명에 따른 다결정질 멜라민(멜람 함량=2 중량%; 산소-함유 성분들=0.4 중량%; 비표면적=1.3 ㎡/g; 색상=14 APHA) 1113 g을 용해시킴으로써 제조되었으며, pH를 2N NaOH에 의해 9.0으로 조정하고, 환류 온도로 가열하였다. 87분 후, 1.0의 물 한계치(water tolerance)[물(g)/수지(g)]에 도달했다. 물 한계치는 20 ℃에서 수지 1g에 수지가 혼탁해지기 전까지 첨가될 수 있는 물의 양(g)을 의미한다.

비교 실험예 A

실시예 Ⅱ의 멜라민-포름알데히드 수지 용액은 기체상 방법에 의해 수득된 멜라민(멜람 함량 0.05 중량%) 1113 g을 30 % 포르말린 용액 1589 g 및 물 272 g에 용해시킴으로써 제조되었으며, 이의 pH를 2N NaOH에 의해 9.0으로 조정하고, 환류 온도로 가열하였다. 상기 경우에, 110분후 1.0의 물 한계치[물(g)/수지(g)]에 도달했다.

실시예 Ⅳ

멜라민-포름알데히드 수지 용액은 실시예 Ⅲ에서 사용된 본 발명에 따른 다결정질 멜라민 157 g을 30 % 포르말린 용액 186 g 및 물 82 g에 용해시킴으로써 제조되었으며, 이의 pH를 10% 수성 Na_2CO_3에 의해 8.8로 조정하고, 연이어 95 ℃로 가열하였다. 2주의 최적 안정성은 3.0의 물 한계치[물(g)/수지(g)]에서 발견되었다.

비교 실험예 B

실시예 Ⅳ의 멜라민-포름알데히드 수지 용액은 기체상 방법에 의해 수득된 멜라민 157 g(멜람 함량 0.05 중량%)을 30 % 포르말린 용액 186 g 및 물 82 g에 용해시킴으로써 제조되었으며, 이의 pH를 10 % 수성 Na_2CO_3에 의해 8.8로 조정하고, 연이어 95 ℃로 가열하였다. 이경우에, 최적 안정성은 실시예 Ⅳ에서와 같은 물 한계치에서 1주뿐이었다.

실시예 Ⅴ

멜라민-포름알데히드 수지 용액은 실시예 Ⅲ에서 사용된 본 발명에 따른 멜라민 522 g을 30 % 포르말린 용액 576 g 및 물 165 g에 용해시킴으로써 제조되고, 이의 pH는 NaOH 4.3 g에 의해 9.3으로 조정하고, 연이어 환류 온도로 가열하였다. 운점(cloud point)에 도달했을 때, 반응 온도는 90 ℃로 낮췄다. 운점은 20 ℃에서 다량의 물에 수지 1방울을 첨가했을 때 더이상 직접 용해하지 않지만 혼탁을 나타내는 시점이다. 1.3의 물 한계치[물(g)/수지(g)]에 도달했을때(10분 이내), 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨다.

파라톨루엔 설폰아미드에 의해 촉매된 수지를 사용하여, 종이를 함침시켰다(데코지 1 ㎡당 120 g). 상기 함침된 종이는 100 ℃에서 6분동안 건조시켰다. 연이어, 상기 함침된 종이를 160 ℃의 온도 및 2.2 ㎫의 압력에서 30초간 가압하여 적층물을 수득하였다. 냉각 후, EN 438.2(192 ℃, 반경 6 ㎜)에 따라 후-성형가능성을 측정하였다. 시험된 시료중에서 89 %가 시험을 성공적으로 통과하였다.

비교 실험예 C

실시예 Ⅴ의 멜라민-포름알데히드 수지 용액은 출발 물질로서 기체상 방법에 의해 수득된 표준 멜라민 615g, 30 % 포르말린 729 g 및 물 172 g을 사용하여 제조하였다. 상기 수지를 사용하여 실시예 Ⅴ에 기술된 바에 따라 적층물을 제조하였다. 상기 경우, 44 %가 EN 438-2(192 ℃, 반경 6 ㎜)에 따른 후-성형가능성 시험을 성공적으로 통과했다.

실시예 Ⅵ

멜람-함유 멜라민-포름알데히드 수지 용액은 3.2 중량% 멜람을 함유하는 실시예 Ⅱ에서 수득된 멜라민 522 g을 30 % 포르말린 용액 576 g 및 물 165 g에 용해시킴으로써 제조하였으며, 이의 pH는 NaOH 4.3 g에 의해 9.3으로 조정하고, 연이어 환류 온도로 가열했다. 55분후에 운점에 도달하고, 반응 온도는 90 ℃로 낮췄다. 운점은 20 ℃에서 다량의 물에 수지 1방울을 첨가하여 더이상 직접 용해하지 않지만 혼탁을 나타내는 시점이다. 1.3의 물 한계치[물(g)/수지(g)]에 도달했을 때(10분 이내), 반응 혼합물을 실온으로 냉각한다.

파라톨루엔 설폰아미드에 의해 촉매된 수지를 사용하여, 연이어 종이를 함침시켰다(데코지 1 ㎡당 120 g). 상기 함침된 종이는 100 ℃에서 6분동안 건조시켰다. 연이어, 상기 함침된 종이를 160 ℃의 온도 및 2.2 ㎫의 압력에서 30초간 가압하여 적층물을 얻었다. 냉각후, EN-438-2에 따라 60°의 각에서 측정된 광택은 83이었다.

비교 실험예 D

실시예 Ⅵ의 멜라민-포름알데히드 수지 용액을 제조하였으며; 출발 물질로서 0.0 중량%의 멜람 함량을 갖는 기체상 방법에 의해 수득된 표준 멜라민 615 g, 30 % 포르말린 729 g 및 물 172 g을 사용하였다. 상기 수지를 사용하여 실시예 Ⅵ에 기술된 적층물을 제조했다. 상기 경우, EN-438-2에 따라 60°의 각에서 측정한 광택은 65였다.