

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 498**

51 Int. Cl.:

C08G 8/38 (2006.01)

C08G 8/00 (2006.01)

C09J 161/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2006 E 06712302 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 1842864**

54 Título: **Resina de resorcinol-formalina modificada con cetona**

30 Prioridad:

25.01.2005 JP 2005016604

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.10.2013

73 Titular/es:

**HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
4-1, Yaesu 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-0028, JP**

72 Inventor/es:

**KAIFU, NOBUO;
NAKAOKA, HIROSHI y
KOINUMA, HISATOSHI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 426 498 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

Resina de resorcinol-formalina modificada con cetona

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, que tiene tanto un contenido reducido de monómero de resorcinol como un contenido reducido de resina de resorcinol-formalina de cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior, produce un menor deterioro del entorno de trabajo inducido por la sublimación del resorcinol sin reaccionar tras su utilización como adhesivo, y tiene una excelente adhesividad, como consecuencia del control del peso molecular de la resina de resorcinol-formalina y la modificación de la resina con una cetona.

Antecedentes de la técnica

Hasta ahora las resinas de resorcinol-formalina se han utilizado para adhesivos, madera contrachapada, madera laminada encolada, agentes de recubrimiento de superficies, y similares debido a su rápida velocidad de curación y, en particular, se han utilizado como adhesivos para neumáticos y adhesivos para mangueras de caucho debido a su excelente fuerza adhesiva al caucho y fibra (Por ejemplo, cf. Documentos de Patente 1, 2, 3, y 4).

15 En el caso de que se utilice una resina de resorcinol-formalina como adhesivo, se requiere que la resina de resorcinol-formalina tenga una fluencia suficiente y, cuando coexiste un disolvente, la resina se disuelve de manera homogénea en él. Cuando se centra en la fluencia, es sabido empíricamente que se obtiene una fluencia suficiente reduciendo la relación de la composición de los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior entre los componentes constitutivos de un policondensado. Se ha considerado que los cuerpos nucleares de resorcinol
20 pentanucleares o superior contienen una relación de estructuras tridimensionales que se incrementa rápidamente y por lo tanto se pierde la fluencia. Por otra parte, también es posible diluir la resina con un disolvente orgánico con el fin de conferirle fluencia, pero no es preferible la utilización del disolvente orgánico puesto que su uso posiblemente puede producir el deterioro del entorno de trabajo y la reducción de la fuerza adhesiva. Hay un método de dispersión de la resina en agua mediante la acción de un agente tensioactivo aniónico sin utilizar ningún disolvente orgánico
25 (por ejemplo, cf. Documento de Patente 5), pero todavía sigue concitando inquietud la estabilidad a largo plazo del sistema de dispersión de agua resultante.

Para el propósito de reducir el contenido de formaldehído sin reaccionar en una resina, existe un documento en el que se produce una resina mediante una reacción en dos etapas (por ejemplo, cf. Documento de Patente 6). Se trata de una solicitud de patente relativa a un proceso para producir una resina de aldehído para su utilización como
30 adhesivo para productos de papel repelente al agua, tales como cartón. En los Ejemplos de ese documento, se lleva a cabo una primera etapa de reacción entre el formaldehído y metil etil cetona y, a continuación se lleva a cabo una segunda etapa de reacción entre el producto resultante y resorcinol, por lo que el contenido de formaldehído en el producto se reduce al 0,1 %. Sin embargo, la resina de aldehído no es una aplicación de las resinas de resorcinol-formalina.

35 Documento de Patente 1: JP-B-48-12185
Documento de Patente 2: Documento JP-A-4-148920
Documento de Patente 3: Documento JP-A-6-100850
Documento de Patente 4: Documento JP-A-2000-178849
Documento de Patente 5: Documento JP-A-57-167342
40 Documento de Patente 6: EP0498301A2

Como se ha mencionado anteriormente, es sabido que se obtiene una fluencia suficiente en caso de que el disolvente sea agua al reducir la relación de composición de los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior entre los componentes constitutivos del policondensado. Sin embargo, el caso en el que se establecen
45 condiciones de reacción suaves a fin de reducir la relación de composición de los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior sólo produce el cambio de la distribución del peso molecular del producto hacia un rango de bajos pesos moleculares y por lo general, se incrementa la concentración de resorcinol sin reaccionar. Cuando aumenta la concentración de resorcinol, hay una posibilidad de que el resorcinol se sublime tras su utilización como adhesivo y que deteriore el entorno de trabajo y reduzca aún más la fuerza adhesiva, de manera que no se prefiere este caso. Cuando se hace reaccionar 0,6 moles de formaldehído con 1 mol de resorcinol, hay un 33 % en peso
50 aproximadamente de resorcinol sin reaccionar después de la finalización de la reacción y cuando se hace reaccionar 0,8 moles de formaldehído, hay un 20 % en peso aproximadamente de resorcinol sin reaccionar. Por lo tanto, con el fin de reducir la cantidad de resorcinol sin reaccionar al 15 % en peso, se ha informado de que el resorcinol se retira por sublimación a una presión reducida de 0,05 mm de Hg a 130 °C a fin de reducir el contenido de resorcinol sin reaccionar (por ejemplo, cf. Documento de Patente 7). Por otra parte, se ha informado de que el contenido de
55 resorcinol sin reaccionar se reduce al 5,5 % mediante la utilización de metil isobutil cetona como disolvente, y agua como agente de extracción por medio de un extractor continuo (por ejemplo, cf. Documento de Patente 8). Sin embargo, estos procesos son industrialmente desventajosos puesto que se requiere destilación al vacío después de la finalización de la reacción o se requiere una operación de mayor duración utilizando el extractor continuo.

Por el contrario, cuando se adoptan las condiciones de reacción más severas con el fin de reducir la concentración de resorcinol sin reaccionar, se forman en gran cantidad cuerpos polinucleares de resorcinol de cuerpos nucleares pentanucleares o superior y por lo tanto no es un caso preferido. Puesto que la reacción se lleva a cabo en un sistema acuoso, es posible utilizar un método de adición de una sal en una alta concentración después de la finalización de la reacción para disminuir la solubilidad de los componentes poliméricos y su retirada después de precipitarlos. Sin embargo, este método requiere la incorporación adicional de la etapa de desalación y por lo tanto es desventajoso. Además, existe el temor de reducir la fuerza adhesiva debido a la sal inorgánica restante en la resina de resorcinol-formalina o la corrosión del sustrato a adherir atribuible a la sal inorgánica, por lo que el método no se lleva a la práctica. Se desvela un medio para conseguir no incrementar la relación de composición de cuerpos nucleares heptanucleares o superior, incluso en una reacción de una sola etapa sin la incorporación de la etapa de desalación (por ejemplo, el Documento de Patente 9). Es un método en el que coexiste una gran cantidad de una sal en el sistema de reacción con el fin de reducir la solubilidad de los cuerpos polinucleares de resorcinol. En este método, puesto que los cuerpos polinucleares de resorcinol precipitados a partir de la fase acuosa forman una materia gomosa, también se incorpora resorcinol a la materia gomosa y, como consecuencia, se induce a una disminución en la velocidad de reacción, lo que resulta en un tiempo de reacción prolongado. En la producción industrial, la formación de una materia gomosa en una reacción de larga duración induce a la interrupción de la agitación, a la obstrucción del sistema de transferencia de líquidos, y similares, por lo que el método es difícil de adoptar.

Documento de Patente 7: JP-B-54-932
 Documento de Patente 8: JP-B-49-14550
 Documento de Patente 9: JP-A-2003-277308

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

Un objetivo de la invención es proporcionar una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona producida mediante un proceso de producción en el que se llevan a cabo todas las etapas en un mismo recipiente de reacción, que tiene una fluencia moderada cuando se transforma en una solución acuosa y tiene tanto un contenido reducido de monómero de resorcinol como un contenido reducido de resina de resorcinol-formalina de cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior.

Medios para resolver los problemas

La invención se refiere a una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, que es una resina (G) obtenida por adición y disolución, en un disolvente acuoso, de resorcinol (A) en una cantidad de 100 a 200 partes en peso por 100 partes en peso de agua, la adición de un ácido orgánico o un ácido inorgánico (B1) como catalizador en una cantidad de 0,2 a 0,6 partes en peso por 100 partes en peso de agua, la adición del 1 al 40 % de formalina (C) gota a gota en una relación molar con respecto al resorcinol (A) en términos de formaldehído/resorcinol de 0,3 a 0,8 con agitación durante un periodo de 1 a 300 minutos mientras el sistema de reacción se mantiene a entre 0 y 150 °C, la agitación de la mezcla durante otros 20 a 90 minutos después de la finalización de la adición gota a gota para provocar que prosiga la reacción, la neutralización de la mezcla con la adición del 1 al 30 % de agua amoniacal (D1) en una cantidad de 1,0 a 2,0 equivalentes molares con respecto al ácido orgánico o el ácido inorgánico (B1) después de enfriar, la adición de un disolvente de extracción (E) en una cantidad de 1 a 5 equivalentes con respecto al resorcinol (A) a la solución de reacción para realizar la extracción, la repetición de la etapa de extracción N veces, sometiendo la capa acuosa restante a destilación azeotrópica para retirar el disolvente de extracción residual (E), el enfriamiento del residuo para obtener un líquido de condensación de resorcinol-formalina (F), la adición de 10 a 80 partes en peso de una cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] y de 0,1 a 1,5 partes en peso de un ácido orgánico o inorgánico (B2) como catalizador a 100 partes en peso del líquido de condensación (F), elevando la temperatura de 50 a 100 °C, prosiguiendo con la reacción durante 5 a 24 horas, mientras se mantiene la temperatura, la adición de 10 a 50 partes en peso de agua a 100 partes en peso de la solución de reacción después de la finalización de la reacción, la retirada por destilación azeotrópica de la cetona líquida (H) y agua en una cantidad a retirar por destilación azeotrópica, extrayendo la parte restante de la capa de agua, y neutralizando con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2), y en el que un área del pico correspondiente al monómero de resorcinol es del 3 al 9 % y un área del pico correspondiente a los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior es del 30 al 55 % con respecto al área total del pico obtenido por análisis cromatográfico de exclusión molecular de la resina (G), y a un proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona que comprende las etapas anteriores, a condición de que N represente un número entero de 2 a 5:

[Fórmula Química 1]



en la que R1 y R2 son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo 2-propilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, o un grupo terc-butilo.

5 En la invención, también es posible añadir de manera intermitente gota a gota del 1 al 40 % de formalina (C) en una relación molar con respecto al resorcinol (A) en términos de formaldehído/resorcinol de 0,3 a 0,8 con agitación durante un periodo de 20 a 300 minutos.

10 Una forma de realización preferida de la invención es la resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, que es una resina (G) obtenida mediante la adición de 20 a 80 partes en peso de la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] y de 0,1 a 1,5 partes en peso del ácido orgánico o inorgánico (B2) como catalizador a 100 partes en peso del líquido de condensación de resorcinol-formalina (F), llevando a cabo la reacción durante 5 a 24 horas a una temperatura igual o inferior a la temperatura azeotrópica del agua y de la cetona líquida (H), la adición de 10 a 50 partes en peso de agua a 100 partes en peso de la solución de reacción después de la finalización de la reacción, la retirada por destilación azeotrópica de la cetona líquida (H) y agua en una cantidad a retirar por la destilación azeotrópica, extrayendo la parte restante de la capa de agua, y neutralizando con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2) y que finalmente tiene una concentración del producto de reacción del 30 al 80 % en peso y tiene una fluencia adecuada, y también el proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, que tiene las características anteriores.

15 La cetona líquida (H) es un disolvente orgánico capaz de disolver una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona en una cantidad de 1 g o superior en 100 g de la cetona líquida (H). Por otra parte, se puede utilizar como una mezcla de dos o más tipos seleccionados de estas cetonas líquidas (H).

20 Los ejemplos específicos de la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] incluyen acetona, metil etil cetona, y metil isobutil cetona. De estos, la preferida es metil etil cetona en la que R1 es un grupo metilo y R2 es un grupo etilo. En la invención, la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] contribuye a la modificación de la resina de resorcinol-formalina. Se considera que la resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de la invención ha mejorado el comportamiento adhesivo debido a la modificación con la cetona.

25 La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de la invención se caracteriza por que se produce mediante la reacción de dos etapas de: una reacción de condensación entre el resorcinol y el formaldehído; y una modificación de la resina de resorcinol-formalina con una cetona. En la reacción de condensación entre el resorcinol y el formaldehído, el peso molecular del producto por lo general aumenta con cada incremento de 122. Por otro lado, en la modificación con una cetona, por ejemplo, en el caso de metil etil cetona, el incremento del peso molecular es 72, que es el peso molecular de la metil etil cetona, o 54, como consecuencia de la asociación de su reacción de deshidratación. En consecuencia, existe la ventaja de que, por la modificación con la cetona, se consiga más fácilmente el diseño de reacción para controlar el peso molecular del producto dentro de un intervalo adecuado.

30 En la reacción de la primera etapa y la reacción de la segunda etapa, puesto que cada reacción se controla de manera que no se incrementan los componentes de los cuerpos nucleares pentanucleares o superior, el producto de reacción obtenido finalmente tiene una fluencia apropiada a pesar de ser una mezcla con agua. Además, también es ventajoso que el proceso de producción sea un proceso en el que todas las etapas se llevan a cabo en un mismo recipiente de reacción hasta que se obtiene el producto final.

35 Como ácido orgánico o ácido inorgánico (B2) que se utiliza como catalizador en el proceso para producir la resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, se pueden mencionar ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bencenosulfónico, ácido toluensulfónico, y similares. El preferido es el ácido clorhídrico.

Ventaja de la invención

40 La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de la invención se puede producir mediante un proceso en el que todas las etapas se pueden llevar a cabo en un mismo recipiente de reacción y la resina tiene tanto un contenido reducido de monómero de resorcinol como un contenido reducido de resina de resorcinol-formalina de cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior, y tiene un peso molecular dentro de un intervalo apropiado, de modo que la resina tiene una fluencia adecuada cuando se transforma en solución acuosa y produce un menor deterioro del entorno de trabajo inducido por la sublimación del resorcinol sin reaccionar tras su utilización como adhesivo como consecuencia del control del peso molecular de la resina de resorcinol-formalina dentro de un intervalo apropiado, y la resina tiene una excelente fuerza adhesiva como consecuencia de la modificación con la cetona.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1]

La Figura 1 es un cromatograma de exclusión molecular de la resina obtenida en el Ejemplo 1.

[Figura 2]

55 La Figura 2 es un cromatograma líquido de la resina antes de la modificación con la cetona obtenida en el Ejemplo 1.

[Figura 3]

La Figura 3 es un cromatograma líquido de la resina modificada con la cetona obtenida en el Ejemplo 1.
[Figura 4]

La Figura 4 es un cromatograma de exclusión molecular de la resina obtenida en el Ejemplo 2.
[Figura 5]

5 La Figura 5 es un cromatograma de exclusión molecular de la resina obtenida en el Ejemplo 3.
[Figura 6]

La Figura 6 es un cromatograma de exclusión molecular de la resina obtenida en el Ejemplo Comparativo 1.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

10 Como recipiente de reacción a utilizar en la producción, se puede utilizar un aparato habitual siempre que sea resistente a ácidos, puesto que se lleva a cabo una reacción catalizada por ácidos. El pH de la solución de reacción antes de la destilación azeotrópica preferentemente está en el intervalo de 4 a 7 y el pH de la solución de reacción después de la destilación azeotrópica preferentemente se encuentra en el intervalo de 7 a 10.

15 El disolvente orgánico a utilizar en la producción de la invención se puede recoger mediante destilación y reutilizarse. Los ejemplos del disolvente orgánico a utilizar incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno y cetonas tales como metil etil cetona y metil isobutil cetona, así como ésteres, tales como acetato de etilo y acetato de butilo.

20 La concentración de formaldehído en la formalina (C) a utilizar en la invención es del 1 al 40 %, preferentemente del 30 al 40 %. Por otra parte, la cantidad de formalina a utilizar es una cantidad tal que la relación molar de formaldehído en formalina con respecto al resorcinol (A) está en una relación molar de formaldehído/resorcinol de 0,3 a 0,8, preferentemente de 0,5 a 0,8.

El periodo para la adición gota a gota de formalina (C) realizado con agitación es de 1 a 300 minutos, preferentemente de 20 a 120 minutos, más preferentemente de 60 a 120 minutos.

A continuación se describirá la invención en detalle con referencia a los Ejemplos.

Ejemplo 1

25 Después de poner 280 g de agua y 523,6 g de resorcinol en un matraz de vidrio de 2 L y disolver el conjunto a 50 °C, se cargaron 1,2 g de ácido p-toluensulfónico en el recipiente de reacción. Mientras el sistema de reacción se mantenía de 120 a 125 °C, se añadieron 224,0 g de formalina al 37 % (relación molar de formaldehído/resorcinol = 0,58) gota a gota durante un periodo de 300 minutos y, después de la finalización de la adición gota a gota, la
30 mezcla se agitó adicionalmente durante 60 minutos para provocar que prosiguiese la reacción. Después de que la temperatura del sistema de reacción se hubo enfriado a temperatura ambiente, se añadieron 792 ml de tolueno a una solución neutralizada con 0,7 g de agua amoniacal al 25 %, seguido de extracción. La etapa de extracción se repitió cuatro veces y se cargaron 524 g de agua. Después de la destilación azeotrópica, el residuo se enfrió para obtener 793 g de un líquido de condensación de resorcinol-formalina (contenido de resorcinol: 8 % aproximadamente, contenido de sólidos: 444 g) (resina antes de la modificación con la cetona). Después se
35 añadieron 311 g de metil etil cetona (39,2 % con respecto al líquido de condensación de resorcinol-formalina) al líquido de condensación de resorcinol-formalina y el conjunto se mezcló con agitación, se le añadieron 7,7 g de ácido clorhídrico al 35 % (catalizador), seguido de 24 horas de reacción a 70 °C. Después de la finalización de la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó a pH 5 con agua amoniacal al 25 %. Después de añadir 250 g más de agua y de separar la metil etil cetona por destilación azeotrópica, el residuo se enfrió de
40 nuevo a temperatura ambiente y se añadió agua amoniacal al 25 % hasta que se alcanzó un pH de 8 a 9. A continuación, se añadió agua para ajustar el contenido de sólidos al 50 % en peso para obtener 932 g de una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona que tiene un contenido reducido de resorcinol y resinas de resorcinol-formalina de cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior (contenido de resorcinol: 8,6 %, contenido de sólidos: 466 g).

45 La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona resultante se disolvió en tetrahidrofurano y la solución se sometió a análisis por cromatografía de exclusión molecular, con el que se midió la distribución de resorcinol sin reaccionar a los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior. El cromatograma resultante se muestra en la Figura 1. Las relaciones de área del pico en el cromatograma resultante son las siguientes.

50	Resorcinol	8,6 %
	Cuerpo dinuclear de resorcinol	14,2 %
	Cuerpo trinuclear de resorcinol	13,3 %
	Cuerpo tetranuclear de resorcinol	11,5 %
	Cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior	52,4 %

55 A continuación se muestran las condiciones adoptadas para el análisis por cromatografía de exclusión molecular.
Modelo para la medición: HLC-8020 fabricado por Tosoh Corporation
Columnas: (G-2500) + (G-2500) + (G-4000), fabricadas por Tosoh Corporation
Temperatura de la columna: 40 °C

Disolvente: tetrahidrofurano
Caudal: 1 ml/min

5 La resina de resorcinol-formalina resultante antes de la modificación con la cetona y la resina de resorcinol-formalina modificada con cetona se sometieron a análisis de cromatografía de líquidos. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 2 y 3. Se puso de manifiesto que, en el caso de la resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, aparecen nuevos picos antes y después de 15 minutos como consecuencia de la modificación con la cetona. Hay una posibilidad de que estos componentes puedan mejorar el comportamiento adhesivo y similar.

A continuación se muestran las condiciones adoptadas para el análisis por cromatografía líquida.
Modelo para la medición: HPLC SPC-6AV fabricado por Shimadzu Corporation
10 Columnas: DEVELOSIL ODS-UG-5
Temperatura de la columna: 40 °C
Detector: UV (254 nm)
Disolvente: metanol/agua
Caudal: 0,8/min

15 Ejemplo 2

Después de poner 280 g de agua y 523,6 g de resorcinol en un matraz de vidrio de 2 L y disolver el conjunto a 50 °C, se cargaron 1,2 g de ácido p-toluensulfónico en el recipiente de reacción. Mientras el sistema de reacción se mantenía de 120 a 125 °C, se añadieron 204,6 g de formalina al 37 % (relación molar de formaldehído/resorcinol = 0,53) gota a gota durante un periodo de 300 minutos y, después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se agitó adicionalmente durante 60 minutos para provocar que prosiguiese la reacción. Después de que la temperatura del sistema de reacción se hubo enfriado a temperatura ambiente, se añadieron 916 ml de tolueno a una solución neutralizada con 0,7 g de agua amoniacal al 25 %, seguido de extracción. La etapa de extracción se repitió cuatro veces y se cargaron 524 g de agua. Después de la destilación azeotrópica, el residuo se enfrió para obtener 742 g de un líquido de condensación de resorcinol-formalina (contenido de resorcinol: 8 % aproximadamente, contenido de sólidos: 415 g) (resina antes de la modificación con la cetona). Después se añadieron 260 g de metil etil cetona (35,0 % con respecto al líquido de condensación de resorcinol-formalina) al líquido de condensación de resorcinol-formalina y el conjunto se mezcló con agitación, se le añadieron 7,7 g de ácido clorhídrico al 35 % (catalizador), seguido de 20 horas de reacción a 70 °C. Después de la finalización de la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó a pH 5 con agua amoniacal al 25 %. Después de añadir 250 g más de agua y de separar la metil etil cetona por destilación azeotrópica, el residuo se enfrió de nuevo a temperatura ambiente y se añadió agua amoniacal al 25 % hasta que se alcanzó un pH de 8 a 9. A continuación, se añadió agua para ajustar el contenido de sólidos al 50 % en peso para obtener 872 g de una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona que tiene un contenido reducido de resorcinol y resinas de resorcinol-formalina de cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior (contenido de resorcinol: 8,7 %, contenido de sólidos: 436 g).

La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona resultante se disolvió en tetrahidrofurano y la solución se sometió a análisis por cromatografía de exclusión molecular, con lo que se midió la distribución de resorcinol sin reaccionar a los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior. El cromatograma resultante se muestra en la Figura 4. Las relaciones de área del pico en el cromatograma resultante son las siguientes.

40	Resorcinol	8,7 %
	Cuerpo dinuclear de resorcinol	15,3 %
	Cuerpo trinuclear de resorcinol	14,5 %
	Cuerpo tetranuclear de resorcinol	12,3 %
	Cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior	49,3 %

45 Ejemplo 3

Después de poner 280 g de agua y 523,6 g de resorcinol en un matraz de vidrio de 2 L y disolver el conjunto a 50 °C, se cargaron 1,2 g de ácido p-toluensulfónico en el recipiente de reacción. Mientras el sistema de reacción se mantenía de 120 a 125 °C, se añadieron 250,9 g de formalina al 37 % (relación molar de formaldehído/resorcinol = 0,65) gota a gota durante un periodo de 300 minutos y, después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se agitó adicionalmente durante 60 minutos para provocar que prosiguiese la reacción. Después de que la temperatura del sistema de reacción se hubo enfriado a temperatura ambiente, se añadieron 720 ml de tolueno a una solución neutralizada con 0,7 g de agua amoniacal al 25 %, seguido de extracción. La etapa de extracción se repitió cuatro veces y se cargaron 524 g de agua. Después de la destilación azeotrópica, el residuo se enfrió para obtener 851 g de un líquido de condensación de resorcinol-formalina (contenido de resorcinol: 8 % aproximadamente, contenido de sólidos: 477 g) (resina antes de la modificación con la cetona). Después se añadieron 260 g de metil etil cetona (30,6 % con respecto al líquido de condensación de resorcinol-formalina) al líquido de condensación de resorcinol-formalina y el conjunto se mezcló con agitación, se le añadieron 7,7 g de ácido clorhídrico al 35 % (catalizador), seguido de 20 horas de reacción a 70 °C. Después de la finalización de la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó a pH 5 con agua amoniacal al 25 %. Después

de añadir 250 g más de agua y de separar la metil etil cetona por destilación azeotrópica, el residuo se enfrió de nuevo a temperatura ambiente y se añadió agua amoniacal al 25 % hasta que se alcanzó un pH de 8 a 9. A continuación, se añadió agua para ajustar el contenido de sólidos al 50 % en peso para obtener 1001 g de una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona que tiene un contenido reducido de resorcinol y resinas de resorcinol-formalina de cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior (contenido de resorcinol: 8,3 %, contenido de sólidos: 500 g).

La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona resultante se disolvió en tetrahidrofurano y la solución se sometió a análisis por cromatografía de exclusión molecular, con lo que se midió la distribución de resorcinol sin reaccionar a los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior. El cromatograma resultante se muestra en la Figura 5. Las relaciones de área del pico en el cromatograma resultante son los siguientes.

Resorcinol	8,3 %
Cuerpo dinuclear de resorcinol	14,2 %
Cuerpo trinuclear de resorcinol	13,2 %
Cuerpo tetranuclear de resorcinol	11,4 %
Cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior	52,8 %

[Ejemplo Comparativo 1]

Después de poner 280 g de agua y 523,6 g de resorcinol en un matraz de vidrio de 2 L y disolver el conjunto a 50 °C, se cargaron 1,2 g de ácido p-toluensulfónico en el recipiente de reacción. Mientras el sistema de reacción se mantenía de 120 a 125 °C, se añadieron 224 g de formalina al 37 % gota a gota durante un periodo de 300 minutos y, después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se agitó adicionalmente durante 60 minutos para provocar que prosiguiese la reacción. Después de que la temperatura del sistema de reacción se hubo enfriado a temperatura ambiente, se añadieron 792 ml de tolueno a una solución neutralizada con 0,7 g de agua amoniacal al 25 %, seguido de extracción. La etapa de extracción se repitió dos veces y se cargaron 524 g de agua. Después de la destilación azeotrópica, el residuo se enfrió para obtener 893 g de una resina de resorcinol-formalina (contenido de resorcinol: 14 % aproximadamente, contenido de sólidos: 500 g).

La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona resultante se disolvió en tetrahidrofurano y la solución se sometió a análisis por cromatografía de exclusión molecular, con lo que se midió la distribución de resorcinol sin reaccionar a los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior. Las condiciones para el análisis fueron las mismas que en el Ejemplo 1. El cromatograma resultante se muestra en la Figura 6. Las relaciones de área del pico en el cromatograma resultante son las siguientes.

Resorcinol	14,3 %
Cuerpo dinuclear de resorcinol	23,8 %
Cuerpo trinuclear de resorcinol	19,9 %
Cuerpo tetranuclear de resorcinol	14,9 %
Cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior	27,1 %

Aunque la invención se ha descrito en detalle y con referencia a ejemplos específicos de la misma, para un experto en la materia será evidente que se pueden introducir varios cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la misma.

La presente solicitud se basa en Solicitud de Patente Japonesa N° 2005-016604 presentada el 25 de enero de 2005 y cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

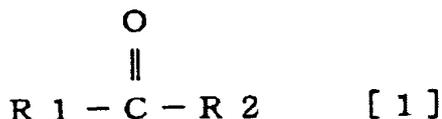
Aplicabilidad industrial

La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de la invención tiene una fluencia moderada cuando se transforma en una solución acuosa y tiene tanto un contenido reducido de monómero de resorcinol como un contenido reducido de resina de resorcinol-formalina de cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares o superior. Por lo tanto, la resina produce un menor deterioro del entorno de trabajo inducido por la sublimación del resorcinol sin reaccionar tras su utilización como adhesivo y tiene una excelente fuerza adhesiva, por lo que es ventajosa en vista del coste y es útil como adhesivo de neumáticos y adhesivo para una manguera de caucho.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, que es una resina (G) obtenida por adición y disolución, en un disolvente acuoso, de resorcinol (A) en una cantidad de 100 a 200 partes en peso por 100 partes en peso de agua, la adición de un ácido orgánico o un ácido inorgánico (B1) como catalizador en una cantidad de 0,2 a 0,6 partes en peso por 100 partes en peso de agua, la adición del 1 al 40 % de formalina (C) gota a gota en una relación molar con respecto al resorcinol (A) en términos de formaldehído/resorcinol de 0,3 a 0,8 con agitación durante un periodo de 1 a 300 minutos mientras el sistema de reacción se mantiene a entre 0 y 150 °C, la agitación de la mezcla durante otros 20 a 90 minutos después de la finalización de la adición gota a gota para provocar que prosiga la reacción, la neutralización de la mezcla con la adición del 1 al 30 % de agua amoniacal (D1) en una cantidad de 1,0 a 2,0 equivalentes molares con respecto al ácido orgánico o el ácido inorgánico (B1) después de enfriar, la adición de un disolvente de extracción (E) en una cantidad de 1 a 5 equivalentes con respecto al resorcinol (A) a la solución de reacción para realizar la extracción, la repetición de la etapa de extracción N veces, sometiendo la capa acuosa restante a destilación azeotrópica para retirar el disolvente de extracción residual (E), el enfriamiento del residuo para obtener un líquido de condensación de resorcinol-formalina (F), la adición de 10 a 80 partes en peso de una cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] y de 0,1 a 1,5 partes en peso de un ácido orgánico o inorgánico (B2) como catalizador a 100 partes en peso del líquido de condensación (F), elevando la temperatura de 50 a 100 °C, prosiguiendo con la reacción durante 5 a 24 horas, mientras se mantiene la temperatura, la adición de 10 a 50 partes en peso de agua a 100 partes en peso de la solución de reacción después de la finalización de la reacción, la retirada por destilación azeotrópica de la cetona líquida (H) y agua en una cantidad a retirar por destilación azeotrópica, extrayendo la parte restante de la capa de agua, y neutralizando con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2), y en donde un área del pico correspondiente al monómero de resorcinol es del 3 al 9 % y un área del pico correspondiente a los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior es del 30 al 55 % con respecto al área total del pico obtenido por análisis cromatográfico de exclusión molecular de la resina (G), a condición de que N represente un número entero de 2 a 5:

[Fórmula Química 1]



en la que R1 y R2 son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo 2-propilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo o un grupo terc-butilo.

2. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con la reivindicación 1, en la que se añade del 1 al 40 % de formalina (C) de manera intermitente gota a gota en una relación molar con respecto al resorcinol (A) en términos de formaldehído/resorcinol de 0,3 a 0,8 con agitación a lo largo un periodo de 20 a 300 minutos.

3. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que es una resina (G) obtenida mediante la adición de 20 a 80 partes en peso de la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] y de 0,1 a 1,5 partes en peso del ácido orgánico o inorgánico (B2) como catalizador a 100 partes en peso del líquido de condensación de resorcinol-formalina (F), llevando a cabo la reacción durante 5 a 24 horas a una temperatura igual o inferior a la temperatura azeotrópica del agua y de la cetona líquida (H), la adición de 10 a 50 partes en peso de agua a 100 partes en peso de la solución de reacción después de la finalización de la reacción, la retirada por destilación azeotrópica de la cetona líquida (H) y agua en una cantidad a retirar por destilación azeotrópica, extrayendo la parte restante de la capa de agua, y neutralizando con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2) y que finalmente tiene una concentración de producto de reacción del 30 al 80 % en peso y tiene una fluencia adecuada.

4. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los grupos R1 y R2 en la fórmula general [1] de la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] son un grupo metilo y un grupo etilo, respectivamente.

5. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] tiene una capacidad de disolución de una resina de resorcinol-formalina en una cantidad de 1 g o superior en 100 g de la cetona (H).

6. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] se utiliza como una mezcla de dos o más tipos de las cetonas líquidas representadas por la fórmula general [1].

7. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el ácido orgánico o ácido inorgánico (B2) es ácido clorhídrico.

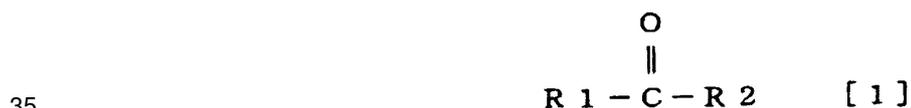
8. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el número de moles de formaldehído en la formalina (C) con respecto al número de moles de resorcinol (A) está en una relación molar de formaldehído/resorcinol de 0,5 a 0,8.

5 9. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el periodo para la adición gota a gota de la formalina (C) es de 20 a 120 minutos.

10 10. La resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que después de la reacción con la cetona líquida (H) la solución de reacción se ajusta a pH 4 a 7 con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2) antes de la retirada de la cetona líquida (H) por destilación azeotrópica, y a continuación se ajusta a pH 7 a 10 por neutralización con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2) después de la destilación azeotrópica.

11. Un proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona, que es una resina (G) obtenida por adición y disolución, en un disolvente acuoso, de resorcinol (A) en una cantidad de 100 a 200 partes en peso por 100 partes en peso de agua, la adición de un ácido orgánico o un ácido inorgánico (B1) como catalizador en una cantidad de 0,2 a 0,6 partes en peso por 100 partes en peso de agua, la adición del 1 al 40 % de formalina (C) gota a gota en una relación molar con respecto al resorcinol (A) en términos de formaldehído/resorcinol de 0,3 a 0,8 con agitación durante un periodo de 1 a 300 minutos mientras el sistema de reacción se mantiene a entre 0 y 150 °C, la agitación de la mezcla durante otros 20 a 90 minutos después de la finalización de la adición gota a gota para provocar que prosiga la reacción, la neutralización de la mezcla con la adición del 1 al 30 % de agua amoniacal (D1) en una cantidad de 1,0 a 2,0 equivalentes molares con respecto al ácido orgánico o el ácido inorgánico (B1) después de enfriar, la adición de un disolvente de extracción (E) en una cantidad de 1 a 5 equivalentes con respecto al resorcinol (A) a la solución de reacción para realizar la extracción, la repetición de la etapa de extracción N veces, sometiendo la capa acuosa restante a destilación azeotrópica para retirar el disolvente de extracción residual (E), el enfriamiento del residuo para obtener un líquido de condensación de resorcinol-formalina (F), la adición de 10 a 80 partes en peso de una cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] y de 0,1 a 1,5 partes en peso de un ácido orgánico o inorgánico (B2) como catalizador a 100 partes en peso del líquido de condensación (F), elevando la temperatura de 50 a 100 °C, prosiguiendo con la reacción durante 5 a 24 horas, mientras se mantiene la temperatura, la adición de 10 a 50 partes en peso de agua a 100 partes en peso de la solución de reacción después de la finalización de la reacción, la retirada por destilación azeotrópica de la cetona líquida (H) y agua en una cantidad a retirar por destilación azeotrópica, extrayendo la parte restante de la capa de agua, y neutralizando con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2), y en el que un área del pico correspondiente al monómero de resorcinol es del 3 al 9 % y un área del pico correspondiente a los cuerpos nucleares de resorcinol pentanucleares y superior es del 30 al 55 % con respecto al área total del pico obtenido por análisis cromatográfico de exclusión molecular de la resina (G), a condición de que N represente un número entero de 2 a 5:

[Fórmula Química 2]



en la que R1 y R2 son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo 2-propilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo o un grupo terc-butilo.

12. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con la reivindicación 11, en el que se añade de manera intermitente del 1 al 40 % de formalina (C) gota a gota en una relación molar con respecto al resorcinol (A) en términos de formaldehído/resorcinol de 0,3 a 0,8 con agitación durante un periodo de 20 a 300 minutos.

13. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, que es una resina (G) obtenida mediante la adición de 20 a 80 partes en peso de la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] y de 0,1 a 1,5 partes en peso del ácido orgánico o inorgánico (B2) como catalizador a 100 partes en peso del líquido de condensación de resorcinol-formalina (F), llevando a cabo la reacción durante 5 a 24 horas a una temperatura igual o inferior a la temperatura azeotrópica del agua y de la cetona líquida (H), la adición de 10 a 50 partes en peso de agua a 100 partes en peso de la solución de reacción después de la finalización de la reacción, la retirada por destilación azeotrópica de la cetona líquida (H) y agua en una cantidad a retirar por destilación azeotrópica, extrayendo la parte restante de la capa de agua, y neutralizando con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2) y que tiene finalmente una concentración de producto de reacción del 30 al 80 % en peso y tiene una fluencia adecuada.

14. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que los grupos R1 y R2 en la fórmula general [1] de la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] son un grupo metilo y un grupo etilo, respectivamente.

55

15. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] tiene una capacidad de disolución de una resina de resorcinol-formalina en una cantidad de 1 g o superior en 100 g de la cetona (H).
- 5 16. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que la cetona líquida (H) representada por la fórmula general [1] se utiliza como una mezcla de dos o más tipos de cetonas líquidas representadas por la fórmula general [1].
17. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que el ácido orgánico o ácido inorgánico (B2) es ácido clorhídrico.
- 10 18. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en el que el número de moles de formaldehído en la formalina (C) con respecto al número de moles de resorcinol (A) está en una relación molar de formaldehído/resorcinol de 0,5 a 0,8.
- 15 19. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, en el que el periodo para la adición gota a gota de la formalina (C) es de 20 a 120 minutos.
- 20 20. El proceso para producir una resina de resorcinol-formalina modificada con cetona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, en el que después de la reacción con la cetona líquida (H) la solución de reacción se ajusta a pH 4 a 7 con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2) antes de la retirada de la cetona líquida (H) por destilación azeotrópica, y a continuación se ajusta a pH 7 a 10 por neutralización con el 1 al 30 % de agua amoniacal (D2) después de la destilación azeotrópica.

FIG. 1

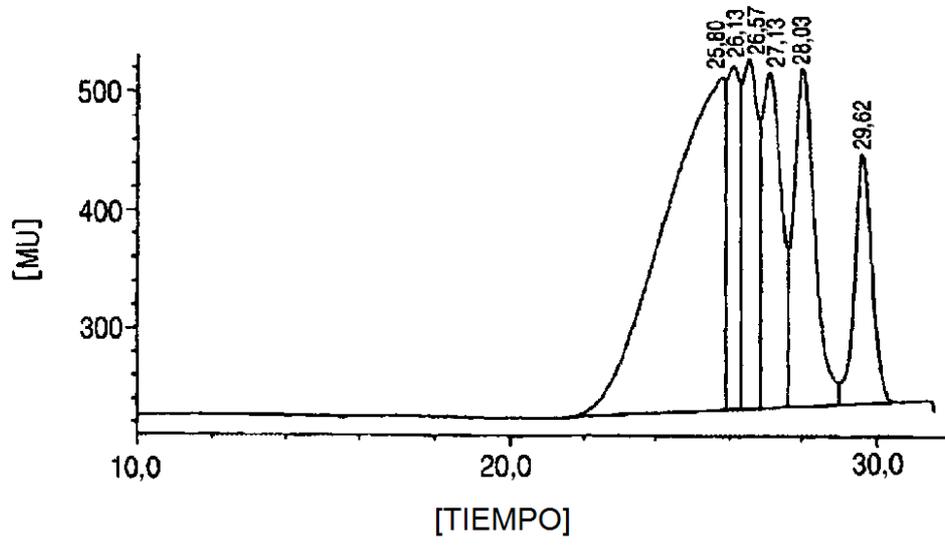


FIG. 2

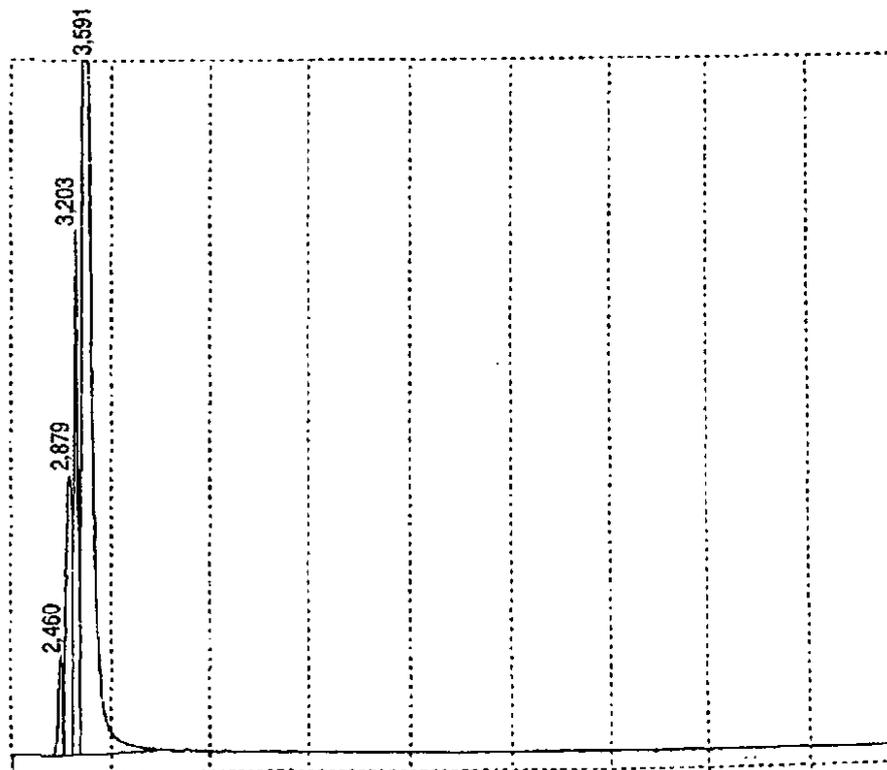


FIG. 3

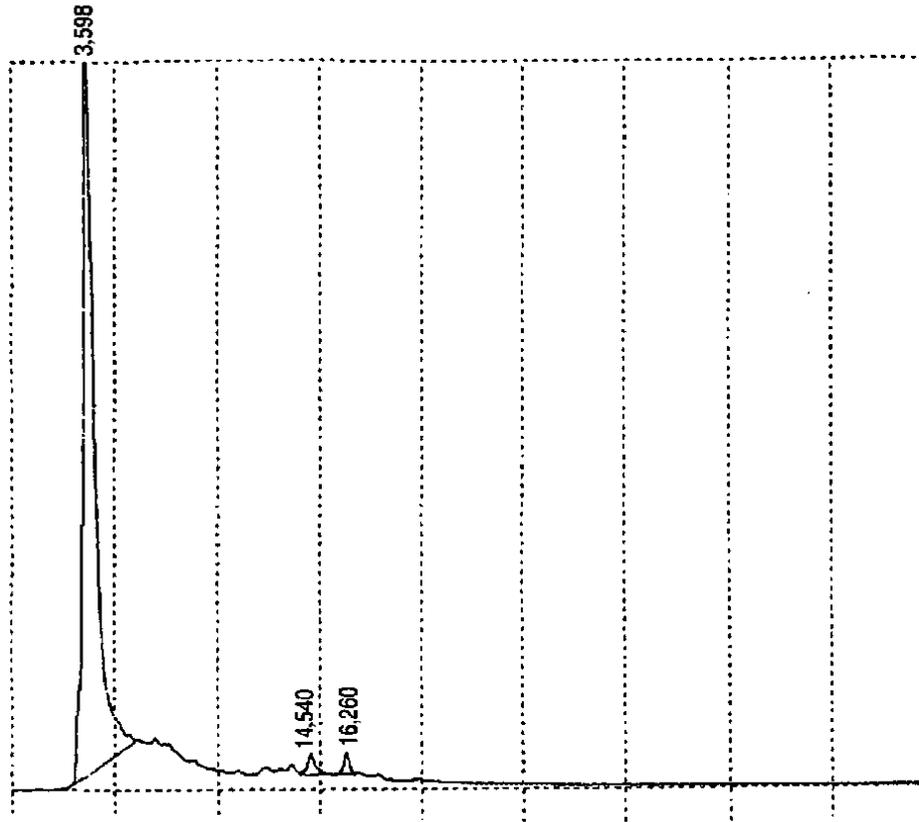


FIG. 4

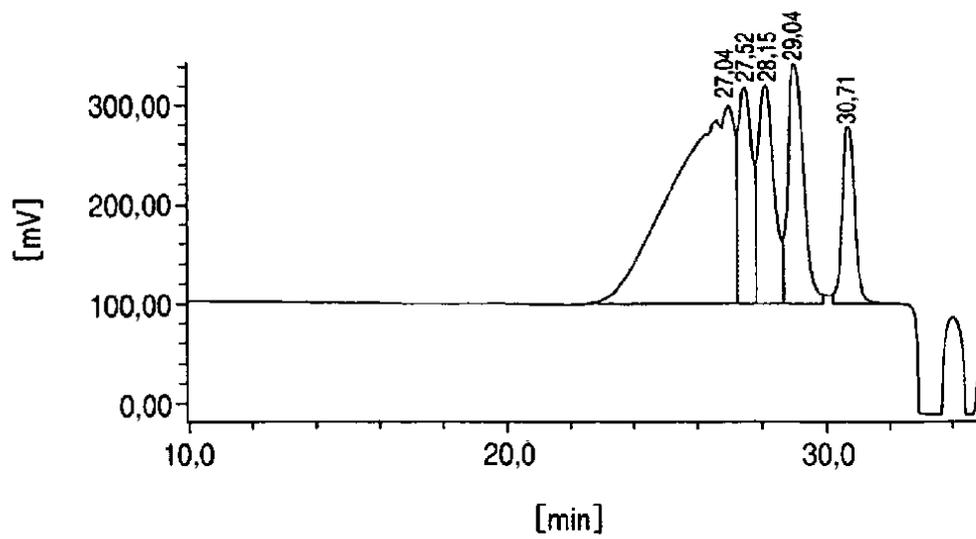


FIG. 5

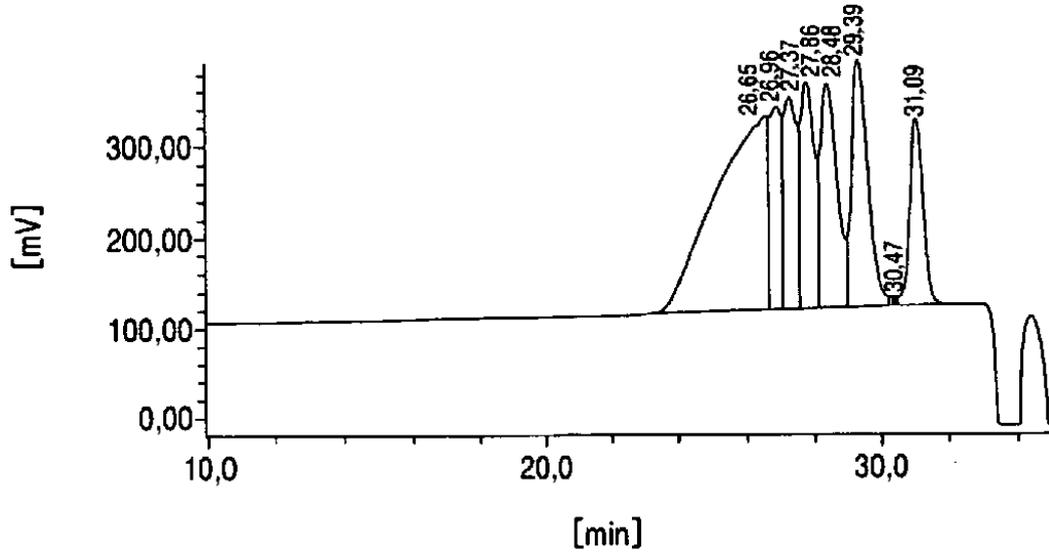


FIG. 6

