

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 733**

51 Int. Cl.:

C08G 8/28 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)

B24D 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2011 E 11767228 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2621973**

54 Título: **Resinas de bajo contenido de formaldehído libre para productos abrasivos**

30 Prioridad:

01.10.2010 GB 201016565

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

25.02.2015

73 Titular/es:

**DYNEA CHEMICALS OY (100.0%)
Lautatarhankatu 6
00580 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

TUMLER, ARMIN

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 529 733 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

Resinas de bajo contenido de formaldehído libre para productos abrasivos.

- 5 Antecedentes de la invención
1. Campo de la invención
- 10 [0001] La invención se refiere generalmente a una composición de resinas fenólicas con bajo contenido de formaldehído libre, en particular para el uso en productos abrasivos. La invención se refiere además a productos abrasivos que comprenden partículas abrasivas fijadas en una resina, en particular abrasivos recubiertos y abrasivos fundidos, y a un método para la fabricación de la composición de resina fenólica y a procesos para realizar lo dicho en productos abrasivos.
- 15 2. Descripción de la técnica relacionada
- [0002] Los abrasivos recubiertos son productos flexibles, usados en forma de hojas, cintas, discos de esmerilar, discos de láminas, etc. Estos productos se usan para el lijado de madera contrachapada y tableros de fibra, madera y pinturas, molido y acabado de metal, vidrio, plásticos, etc. Los granos abrasivos se fijan mediante un aglutinante en una única capa sobre un material de soporte, el cual puede ser papel, tejidos naturales o sintéticos, fibras vulcanizadas y otros. Los aglutinantes principales son resinas fenólicas, resinas de urea y también se sigue usando cola animal.
- 20 [0003] Los abrasivos aglomerados son herramientas de molido, donde los granos abrasivos se fijan mediante un aglutinante en una forma definida, como ruedas, segmentos, bloques, etc. Podemos distinguir entre dos tipos principales de aglutinante, vitrificado o resina aglomerada. Para las herramientas de molido de resina aglomerada se usan principalmente resinas fenólicas, con y sin rellenos y aditivos. Estos productos se usan para lijar, moler, cortar y pulir. La elección de la resina para el aglutinante depende en general de la aplicación de los abrasivos. Principalmente, las resinas fenólicas se usan cuando son necesarias resistencia al calor y alto rendimiento de molido, como elevada retirada de material y largo tiempo de vida. Para rendimientos menos exigentes se usan resinas de urea y también cola animal. Las resinas fenólicas y de urea tienen el inconveniente de una emisión de formaldehído relativamente elevada. Para finalidades especiales, como molienda en húmedo, se aplican resinas epoxi, uretano o alquídicas.
- 25 [0004] Debido al buen rendimiento en los productos abrasivos, aumenta cada vez más la demanda de productos abrasivos basados en resinas de PF. Un problema de las resinas de PF es que contienen cantidades relativamente altas de fenol libre sin reaccionar y monómeros de formaldehído libre, lo que supone problemas de seguridad, sanitarios y medioambientales. El bajo contenido de fenol libre se requiere ya desde hace muchos años por razones medioambientales. En los últimos 2 años se ha convertido incluso en una necesidad tener un bajo contenido de formaldehído libre, porque el formaldehído es considerado carcinogénico por la IARC. La combinación de bajo contenido de fenol libre y bajo contenido de formaldehído libre manteniendo las propiedades específicas de la resina es bastante difícil de conseguir. La baja cantidad de fenol libre es preferentemente inferior al 10% y típicamente se encuentra entre 2 y 5% en peso, y el bajo contenido de formaldehído libre es preferentemente inferior al 0,5% en peso y típicamente es inferior al 0,1% en peso. Los aditivos secuestrantes de formaldehído aplicados normalmente, como urea y melamina, están limitados en su cantidad de adición, porque cantidades mayores pueden causar precipitación, reducida estabilidad de almacenamiento y problemas de procesamiento de la resina.
- 30 [0005] El documento WO2009073703 describe una resina fenólica para el uso en productos abrasivos recubiertos con una formulación de contenido relativamente bajo de formaldehído formada al reaccionar un catalizador básico, formaldehído, agua y un fenol para formar una composición intermedia a la cual se añade posteriormente una alcanolamina. La alcanolamina se añade en exceso para hacer reaccionar el formaldehído. Además, la alcanolamina tiene un fuerte impacto negativo en la miscibilidad en agua y aumenta los volátiles en la resina.
- 35 [0006] El documento WO 2009/040415 da a conocer una composición de resina soluble en agua basada en resina de PF con la adición de un azúcar alcohol. La resina de PF es metilolada, modificada con melamina.
- 40 [0007] El documento US 5,708,121 da a conocer una resina de PF modificada con melamina, la cual usa un compuesto polihidroxílico como secuestrante de formaldehído. Los compuestos polihidroxílicos son azúcares.
- 45 [0008] Los documentos WO 99/32534 y US 2002/0054994 dan a conocer una resina de MF o PF la cual usa compuestos de urea cíclicos como modificador. Los pre-polímeros cíclicos se sintetizan a partir de un formaldehído, amoníaco/amina primaria y urea.
- 50 [0009] El documento US 6,608,162 da a conocer una resina en polvo de curado rápido basada en PF, usando amoníaco, amoníaco acuoso o hidróxido amónico.
- 55 [0010] El documento US 6,362,275 da a conocer una resina de aldehído en la que se usan diferentes secuestrantes solos o en combinación unos con otros.
- 60
- 65

[0011] Por tanto el problema que se debe solucionar es proporcionar un proceso para la fabricación de una composición de resina con un contenido más reducido de formaldehído libre y un contenido bajo de fenol libre sin una reducción significativa de las propiedades de la resina, la estabilidad de almacenamiento y el rendimiento en la aplicación deseada en productos abrasivos.

5

Breve resumen de la invención

[0012] La presente invención se refiere a los problemas mencionados anteriormente, proporcionando un proceso para la fabricación de una composición acuosa de resina que comprende una resina fenólica de formaldehído (PF, del inglés phenolic formaldehyde), cuyo proceso comprende las etapas de

10

- (a) proporcionar un compuesto fenólico y de formaldehído
- (b) reacción de dichos compuestos en una reacción de condensación en presencia de un catalizador,
- (c) tras completar la reacción de condensación, reacción con formaldehído libre, determinando el contenido de formaldehído libre de la composición de resina,
- (d) añadir una cantidad pre-calculada esencialmente estequiométrica de compuesto modificador, comprendiendo el compuesto modificador al menos un compuesto de fórmula:

15

20



25

en el que R se selecciona del grupo consistente en: -OH (hidroxi), $-(C=O)-R^1$ (amidas), $R^1-(C=O)-NH-$ (hidrazidas), $-CH_2-CH_2-SO_3H$ (taurinas), $-N(R^2)R^3$ (hidracinas), $-CH_2(COOH)$, $-CH(COOH)(CH_2OH)$, $-CH(COOH)(CH_2SH)$, $-CH(COOH)(CH_3)$, $-CH(COOH)(CH_2CH_2CONH_2)$ (aminoácidos), y sales de los mismos, en los que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo consistente en alquilo sustituido o no sustituido, arilo, o H; o

30

en el que el compuesto modificador comprende uno o varios aminoácidos, preferentemente isoleucina, glutamina, alanina, valina, lisina, arginina, histidina, metionina, treonina, glicina, serina, cisteína, y sus sales; o en el que el compuesto modificador se selecciona del grupo de aminas primarias que comprende una amina secundaria, hidracinas, taurina, ácido aminosulfúrico o una hidrazida y sus sales, para reducir la cantidad de formaldehído libre en la composición de resina a menos del 0,1% en peso (relativo al peso total de la composición acuosa de resina), y

35

- (e) destilación opcional del producto de reacción.

[0013] El proceso de acuerdo con la invención da como resultado una composición de resina con un contenido de formaldehído libre inferior al 0,1% en peso.

40

[0014] Se ha indicado que el documento US 5,795,934 da a conocer una resina de PF modificada con urea, usando urea como secuestrante de formaldehído. El uso de alcanolamina tiene solamente la finalidad de mejorar la estabilidad, las alcanolaminas usadas no afectaron al formaldehído porque eran aminas secundarias y terciarias.

45

[0015] Los compuestos fenólicos usados en la invención son compuestos hidroxi (poli)aromáticos, en particular fenol, resorcinol y cresol, y en los que los compuestos de aldehído son compuestos de la fórmula general $RC(=O)H$, en la que R es preferentemente hidrógeno, pero puede ser otro hidrocarburo sustituido o no sustituido, como acetaldehído, benzaldehído; o cualquier aldehído difuncional.

50

[0016] Se encontró que los compuestos modificadores conforme a la invención reivindicada solventaban los problemas de asegurar el contenido reducido de formaldehído libre y el bajo contenido de fenol libre, sin reducción significativa de las propiedades de la resina, la estabilidad de almacenamiento y el rendimiento en la aplicación deseada en productos abrasivos. Los compuestos modificadores en el contexto de la aplicación inmediata son compuestos que contienen un grupo amina primario que se añaden en cantidades esencialmente estequiométricas a reacciones de condensación y/o productos de reacción de condensación que sustancialmente no pueden cambiar las características de una resina, pero modifican la resina de tal forma que se reduce el nivel de formaldehído libre liberado del producto resultante. En otras palabras, los compuestos modificadores se pueden considerar aditivos reductores del formaldehído libre. Son ejemplos de compuestos modificadores apropiados, glicina e hidroxilamina. La hidroxilamina es un reactivo analítico para la determinación de formaldehído libre en resinas. Es totalmente compatible con resinas de PF basadas en agua y no cambia las características de la resina ni deteriora la estabilidad de almacenamiento. El nivel de formaldehído libre que se puede alcanzar es $< 0,1\%$ en peso.

55

60

[0017] Ventajosamente, los compuestos modificadores de la presente invención se añaden en cantidades esencialmente estequiométricas para reducir la cantidad de formaldehído libre en la composición de resina como mínimo a menos del 0,1% en peso (relativo al peso total de la composición acuosa de resina). En una realización, la

65

cantidad de compuesto modificador hasta el final de la reacción es inferior al 1% en peso, preferentemente inferior al 0,5% en peso, más preferentemente inferior al 0,2% en peso, y más preferentemente inferior al 0,1% en peso.

5 [0018] La ventaja de usar compuestos modificadores de la invención reivindicada para reducir el formaldehído libre en resinas de PF es que se puede alcanzar el nivel de formaldehído libre de < 0,1% en peso relativo al peso total de la composición acuosa de resina. No es necesario un tiempo de reacción adicional tras la adición. En una realización, el compuesto modificador se puede añadir tras la reacción de condensación entre el compuesto de formaldehído y fenólico y antes, durante o después de la destilación del producto de reacción.

10 [0019] Ventajosamente, el compuesto modificador tiene una solubilidad en agua a 20 °C de al menos 25 g/L y preferentemente de al menos 50 g/L.

[0020] En una realización, el compuesto modificador comprende al menos un compuesto de fórmula:

15
$$R-NH_2$$

20 en el que R se selecciona del grupo consistente en: -OH (hidroxi), -(C=O)-R¹ (amidas), R¹-(C=O)-NH- (hidrazidas), -CH₂-CH₂-SO₃H (taurinas), -N(R²)R³ (hidracinas), -CH₂(COOH), -CH(COOH)(CH₂OH), -CH(COOH)(CH₂SH), -CH(COOH)(CH₃), -CH(COOH)(CH₂CH₂CONH₂) (aminoácidos), y sales de los mismos, en los que R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente del grupo consistente en alquilo sustituido o no sustituido, arilo, o H.

[0021] En otra realización, el compuesto modificador se selecciona del grupo de aminas primarias que comprenden una amina secundaria, hidracinas, taurinas, ácido aminosulfúrico o una hidrazida y sus sales.

25 [0022] En otra realización más, el compuesto modificador comprende al menos uno de: el compuesto modificador comprende uno o varios aminoácidos, preferentemente isoleucina, glutamina, alanina, valina, lisina, arginina, histidina, metionina, treonina, glicina, serina, cisteína, y sus sales.

La solubilidad de varios ácidos en agua a 20 °C se muestra en la tabla siguiente:

30 Tabla 1: Solubilidad

NOMBRE	FÓRMULA	Solubilidad en agua a 20 °C (g/L)
Glicina	NH ₂ CH ₂ COOH	249
Alanina	CH ₃ CH(NH ₂)COOH	166
Serina	HO ₂ CCH(NH ₂)CH ₂ OH	360
Cisteína	HO ₂ CCH(NH ₂)CH ₂ SH	280
Glutamina	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	26
Taurina	C ₂ H ₇ NO ₃ S	63
Valina	HO ₂ CCH(NH ₂)CH(CH ₃) ₂	85
Arginina	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	150
Leucina	O ₂ CCH(NH ₂)CH ₂ CH(CH ₃) ₂	24
Treonina	HO ₂ CCH(NH ₂)CH(OH)CH ₃	90
Asparagina	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	4
Tirosina	C ₉ H ₁₁ NO ₃	0,38

35 [0023] El efecto sorprendente de los compuestos modificadores de acuerdo con la presente invención, como la hidroxilamina, y la ventaja sobre la alcanolamina, es que los compuestos modificadores se pueden añadir en cantidades calculadas a la resina para conseguir el formaldehído libre requerido mediante una adición, gracias a la reacción bien definida.

40 [0024] Por ejemplo, el uso de alcanolamina en cantidades equimolares respecto al formaldehído libre no da el valor bajo < 0,1% en peso de formaldehído libre (véanse los resultados en la tabla 2 en la Descripción Detallada), de modo que se tiene que añadir una cantidad adicional tras la medición del formaldehído libre y quizá otra vez para conseguir el valor bajo. Por consiguiente, el procedimiento con alcanolamina requiere tiempo y es complicado. Otra gran ventaja de los compuestos modificadores como la hidroxilamina es que las propiedades de la resina no cambian tras la adición, mientras que el uso de alcanolamina tiene un fuerte impacto negativo en la miscibilidad en agua y aumenta los volátiles en la resina dando un contenido de sólido más bajo.

45 [0025] La relación molar de compuesto formaldehído respecto a fenólico se encuentra entre 0,9 y 3,0, preferentemente entre 1,2 y 2,5 y más preferentemente entre 1,5 y 2,1. Incluso para resinas de PF de relación molar F/P mayor, particularmente entre 1,5 y 2,1, el formaldehído libre < 0,1% en peso relativo al peso total de la composición de resina acuosa se puede conseguir teniendo bajo contenido de fenol libre al mismo tiempo. Sin impacto en las características de la resina, se puede calcular la cantidad de aditivo que se tiene que añadir, sin que sea necesario un exceso.

50

5 [0026] Las resinas de PF normales del estado de la técnica se pueden usar en la composición de resina de acuerdo con la invención. El tipo de resina de PF o el tipo de proceso para la preparación de resina de PF puede variar dependiendo del uso final deseado. Por ejemplo, la concentración de los materiales de partida puede variar, se puede usar fenol al 100% de concentración o diluido con agua, la concentración de hidróxido sódico puede ser diferente y también se puede usar formaldehído en varias concentraciones o incluso en forma sólida como paraformaldehído. Teóricamente, también se pueden usar otros tipos de aldehídos como acetaldehído.

[0027] En una realización, la reacción de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de

10 (a) proporcionar un compuesto fenólico y un compuesto de formaldehído con un catalizador básico en agua de acuerdo con el proceso de la presente invención,

(b) reacción de los compuestos a elevada temperatura, preferentemente entre 50 y 100 °C,

15 (c) opcionalmente enfriar el producto de la reacción resultante a una temperatura inferior a 50 °C,

(d) opcionalmente destilar para concentrar la resina,

(e) añadir el compuesto modificador antes, durante o después de la etapa c) o d), y

20 (f) opcionalmente, reacción del compuesto modificador entre 45-65 °C durante 15-60 minutos, preferentemente entre 30-60 minutos.

25 [0028] También se pueden usar varios tipos de catalizadores. En una realización, el catalizador comprende al menos uno de: hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio y mezclas de los mismos o un catalizador orgánico que comprende al menos uno de amoníaco y una amina.

[0029] Las resinas pueden tener una relación molar (cantidad de formaldehído respecto a fenol) usualmente entre 0,9 – 3, preferentemente entre 1,2 y 2,5 y más preferentemente entre 1,5 y 2,1.

30

[0030] La cantidad de hidroxilamina usada para unir el formaldehído libre en la resina se encuentra entre 0 y 10 por ciento en peso, preferentemente entre 0,2 y 8,0 por ciento en peso, y más preferentemente entre 0,5 y 5 por ciento en peso de la solución acuosa de resina.

35 [0031] Para la glicina la cantidad usada se encuentra entre 0 y 5 por ciento en peso, preferentemente entre 0,2 y 3,0 por ciento en peso, y más preferentemente entre 0,3 y 2 por ciento en peso de la solución acuosa de resina.

[0032] El uso de la composición acuosa de resina de acuerdo con la presente invención incluye en la producción de productos abrasivos recubiertos o aglomerados, productos de fibra no tejidos, productos de lana mineral, productos de lana de vidrio y de roca, productos de decoración de superficies, productos de revestimiento de papel, espumas, filtros, fundición y compuestos. La presente invención puede proporcionar además productos abrasivos, en particular abrasivos aglomerados y abrasivos recubiertos, que comprenden granos abrasivos y un material de unión obtenido de la resina.

40

[0033] Un proceso de fabricación típico de abrasivos recubiertos empieza desenrollando el material de soporte de un rollo con una anchura de hasta 2 m y la introducción en una máquina de recubrimiento. Aquí, la primera capa del aglutinante, la llamada “maker” se aplica mediante rollos. El grosor de la capa de resina se ajusta de acuerdo con el tamaño de los granos abrasivos que se tienen que fijar, los granos gruesos requieren una capa gruesa, los granos finos una capa delgada. Los granos abrasivos, corindón o carburo de silicio, se pulverizan en la resina por gravedad o mejor mediante un campo electrostático, en el cual los granos se aceleran y se proyectan en el revestimiento de maker. Este proporciona un óptimo de orientación de los granos para un buen rendimiento de molido.

50

[0034] El posterior secado y pre-curado de la primera capa de resina con grano grueso abrasivo en un túnel de secado permite la fijación del grano grueso en esta posición. La temperatura y el tiempo en el programa de secado se deben controlar perfectamente y depende del tipo de producto, la cantidad, la reactividad y la viscosidad del aglutinante y el tamaño de los granos para conseguir un secado perfecto sin formación de burbujas. Tras el secado, la segunda capa de resina llamada “sizer” se puede aplicar para unir bien los granos al sustrato. El curado se lleva a cabo en un largo túnel de secado, donde los abrasivos recubiertos se transportan a través de zonas de diferentes temperaturas de secado. Al final el producto se enrolla en grandes rollos, llamados jumbo. En el caso en que el curado conseguido en el túnel no es suficiente (es decir, túnel corto o alta velocidad de producción, etc), se realiza el post-curado de los rollos jumbo en un horno de curado.

55

60

[0035] Tras el curado final los abrasivos recubiertos se almacenan en una cámara climática, para recuperar el nivel de humedad natural y conseguir mejor flexibilidad del soporte. El material todavía es demasiado rígido para el uso, de manera que es necesario flexibilizarlo. Las hojas se flexionan con fuerza en rodillos de acero o cuchillas de acero a lo largo del lado no recubierto, para crear numerosas roturas en las capas de resina para alcanzar una flexibilidad

65

suficiente del producto final. En la operación de corte, los abrasivos recubiertos se cortan en diferentes formas y tamaños y se preparan para usar como cintas, discos de fibra, hojas, discos de esmerilar, etc.

5 [0036] La composición de resina puede comprender, aparte del aglutinante resina fenólica de formaldehído, aditivos y rellenos como carbonato cálcico, dolomita, caolín o criolita, etc. añadidos a la resina en cantidades que dependen del tamaño del grano que se tiene que fijar. La finalidad es conseguir la viscosidad adecuada, especialmente cuando se aplican recubrimientos más gruesos para granos bastos, reducir la contracción y el craqueado, reducir los costes del aglutinante, aumentar la fuerza y el rendimiento de unión. Las propiedades de las resinas fenólicas usadas como aglutinante en las aplicaciones abrasivas pueden variar ampliamente dependiendo de las propiedades y el rendimiento finales deseados. El técnico especialista sabe como escoger, por ejemplo, la reactividad y la velocidad de curado de la resina, el contenido de monómero y el intervalo de viscosidad en vista de la aplicación deseada.

15 [0037] El proceso de fabricación de los abrasivos aglomerados, como las muelas, consiste en 3 etapas principales. La primera etapa es la preparación de la mezcla abrasiva, la segunda es la compresión de la muela y la tercera etapa es el curado de la muela. El proceso de mezclado empieza con la mezcla de los granos abrasivos con la resina fenólica líquida, para crear una capa delgada de resina sobre los granos. Los granos húmedos se vierten en un segundo mezclador, donde la resina fenólica en polvo con el endurecedor y el relleno se preparan y se mezclan, para pegar las partículas de polvo sobre los granos. El mezclado se continúa hasta conseguir una mezcla homogénea, que fluye libremente.

20 [0038] En la etapa siguiente, la mezcla que fluye libremente se vierte en un molde redondo y se distribuye homogéneamente para evitar desequilibrios y se comprime a la dimensión o densidad definidas. La muela verde se desmolda y se lleva al horno.

25 [0039] En la tercera etapa, la muela verde sin curar se introduce en el horno y se cura a una temperatura definida. Normalmente se aplica un ciclo de curado con temperatura creciente desde temperatura ambiente hasta 160-210 °C, donde el tiempo, el gradiente de temperatura y la temperatura final son funciones de la dimensión de la muela y el uso final de la misma.

30 Descripción detallada

[0040] La invención se ilustrará a continuación mediante ejemplos. Se reconocerá que las realizaciones en los ejemplos son susceptibles a varias modificaciones y formas alternativas bien conocidas por los expertos en la técnica.

35 Ejemplos

Preparación de resinas de PF con bajo contenido de formaldehído libre

40 [0041] Para demostrar las ventajas de la presente invención, se han preparado diversas resinas sin y con modificación, basadas en la misma formulación básica y procedimiento. Este procedimiento se describe en el ejemplo siguiente sin modificación. Las otras resinas se preparan del mismo modo, pero tras la condensación, el agente modificador se añade al producto de reacción con posterior destilación, para ajustar la resina a la viscosidad final.

45 **Ejemplo 1:** Resina comparativa sin aditivo, relación molar F/P = 2

[0042] 1000 g de fenol (10,626 mol) y 40 g de una solución acuosa al 50% de hidróxido sódico se cargan en un reactor, equipado con un agitador y una unidad de calefacción/refrigeración. La mezcla se calienta a 60 °C y 1250 g de solución acuosa al 51% de formaldehído (21,228 mol) se añaden continuamente durante 1,5 horas bajo agitación. La temperatura se deja aumentar a 80 °C y se mantiene. Tras la adición completa de formaldehído, la resina se condensa a 80 °C durante aproximadamente 2 horas hasta una miscibilidad en agua (ISO 8989) a 23 °C de 3:1 (ml de agua/g de resina). La resina se destila al vacío hasta la viscosidad final. Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 2: Ejemplo inventivo, añadiendo hidroxilamina

55 [0043] La resina se prepara de acuerdo con el ejemplo 1 hasta el final de la condensación. Cuando se alcanza una miscibilidad en agua de 3:1 (ml de agua/g de resina), la resina se enfría a 30 °C, se toma una muestra y el contenido de formaldehído libre se mide conforme a ISO 9397. El valor encontrado es 2,02%, lo que corresponde a una cantidad total de 46,26 g de formaldehído libre (1,54 mol) en la solución de resina. Se añade una cantidad equimolar de una solución acuosa al 50% de hidroxilamina de 101,64 g (1,54 mol) y se inicia la destilación al vacío. La resina se destila hasta la viscosidad final. La cantidad de hidroxilamina en la resina es del 2,42% en peso de la solución acuosa de resina. Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 3: Ejemplo inventivo, añadiendo glicina

65 [0044] La resina se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1 hasta el final de la condensación. Cuando se alcanza una miscibilidad en agua de 3:1 (ml de agua/g de resina), la resina se enfría a 30 °C, se toma una muestra y el contenido de

formaldehído libre se mide conforme a ISO 9397. El valor encontrado es 1,8%, lo que corresponde a una cantidad total de 41,22 g de formaldehído libre (1,372 mol) en la solución de resina. Se añaden 65,76 g de glicina (0,876 mol) a la resina, se agita y se calienta a 60 °C y se mantiene a 60 °C durante 1 h, después se inicia la destilación al vacío. La resina se destila hasta la viscosidad final. La cantidad de glicina en la resina es del 3,23% en peso de la solución acuosa de resina. Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 4: Ejemplo comparativo, añadiendo urea

[0045] La resina se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1 hasta el final de la condensación. Cuando se alcanza una miscibilidad en agua de 3:1 (ml de agua/g de resina), la resina se enfría a 30 °C, se toma una muestra y el contenido de formaldehído libre se mide conforme a ISO 9397. El valor encontrado es 1,95%, lo que corresponde a una cantidad total de 44,65 g de formaldehído libre (1,486 mol) en la solución de resina. Se añaden 120 g de urea (1,998 mol) a la resina, se agita y se calienta a 60 °C y se mantiene a 60 °C durante 1 h, después se inicia la destilación al vacío. La resina se destila hasta la viscosidad final. La cantidad de urea en la resina es del 5,91% en peso de la solución acuosa de resina. Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 5: Ejemplo comparativo, añadiendo monoetanolamina (MEA)

[0046] La resina se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1 hasta el final de la condensación. Cuando se alcanza una miscibilidad en agua de 3:1 (ml de agua/g de resina), la resina se enfría a 30 °C, se toma una muestra y el contenido de formaldehído libre se mide conforme a ISO 9397. El valor encontrado es 1,7%, lo que corresponde a una cantidad total de 38,93 g de formaldehído libre (1,296 mol) en la solución de resina. Se añaden 79,17 g de monoetanolamina (1,296 mol) a la resina y se inicia la destilación al vacío. La resina se destila hasta la viscosidad final. La cantidad de MEA en la resina es del 3,9% en peso de la solución acuosa de resina. Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 2. En una prueba extra se añade a la resina una cantidad adicional de 1,2% de monoetanolamina, para ver cuanta MEA es necesaria para alcanzar un formaldehído libre del 0,1% en peso de la solución acuosa de resina.

Tabla 2: resultados del análisis

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Viscosidad (ISO 3219) a 20 °C (mPas)	3280	3090	3100	3150	3040
Contenido de sólidos (ISO 3251)(%)	77,3	77,4	75,4	76,1	73,5
pH (ISO 8975)	9	8,9	8,3	8,8	9,2
Formaldehído libre (ISO 9397)(%)	2,3	<0,1	<0,1	0,4	0,5
Miscibilidad en agua (ISO 8989)(ml de agua/g de resina)	3,9	3,9	3,7	3,3	1,1
Fenol libre (ISO 8974)(%)	2,2	3,1	1,5	1,9	1,8
Tiempo de gel 100 °C (ISO 9396 B)(min)	35	32	35	37	32
Modificación	-	hidroxilamina	glicina	urea	monoetanolamina

[0047] En esta tabla se presentan importantes parámetros de calidad para las resinas fenólicas. Estos permiten una comparación de las propiedades de la resina no modificada frente a las que contienen compuestos modificadores.

[0048] Normalmente la viscosidad es solicitada en un intervalo definido por el productor de abrasivos recubiertos y la resina se fabrica correspondientemente, continuando la destilación de la resina hasta que se alcanza el intervalo requerido.

[0049] El contenido de sólidos da información acerca de los componentes volátiles en la resina, como agua, fenol, etc. Se considera una propiedad característica de cada resina. El contenido de formaldehído libre y de fenol libre da información sobre los monómeros restantes tras la reacción en la resina y por razones de seguridad, salud y medio ambiente, la tendencia va cada vez más hacia resinas de bajo contenido de monómeros.

5 [0050] La miscibilidad en agua da información acerca de la compatibilidad de la resina con el agua. Una gran parte de los productores de abrasivos recubiertos solicita elevada miscibilidad en agua (p. ej. 2-4 ml de agua/g de resina o mayor), primero para ser capaz de añadir suficiente agua a la resina y la mezcla con rellenos y aditivos para ajustar la viscosidad correcta para el proceso de producción, segundo para el proceso de limpieza de la línea de producción y tercero porque la miscibilidad en agua se seguirá reduciendo durante el tiempo de almacenamiento. El agua se usa principalmente para limpiar las partes de la línea de producción contaminadas con resina, mientras los solventes inflamables (p. ej. etanol, metanol) están en su mayoría estrictamente prohibidos por seguridad y razones medioambientales. Por consiguiente, una modificación donde la miscibilidad en agua se reduce a valores bajos (alrededor de 1 ml de agua/g de resina o incluso menor) no es apropiada por las razones mencionadas anteriormente. El tiempo de gel es un parámetro para describir la reactividad de las resinas y da información acerca de la velocidad de curado a alta temperatura.

15 [0051] El Ejemplo 1 es la resina de referencia sin ninguna modificación, con la cual comparamos las otras resinas y sus propiedades. El alto contenido de formaldehído libre del Ejemplo 1 lo hace inadecuado para el uso actual, por razones que ya se han explicado. Las otras resinas se basan en la misma tecnología de producción, con modificación adicional de la composición de resina tras la condensación para reducir el contenido de formaldehído libre en la resina final. Las diferentes modificaciones usadas en las otras resinas del Ejemplo 2 al Ejemplo 5 tienen menor o mayor impacto en las propiedades de la resina, como se muestra en la Tabla 2. El objetivo de la invención fue encontrar una modificación de la resina sencilla de usar, capaz de alcanzar el valor $< 0,1\%$ de formaldehído libre y mantener las propiedades iniciales de la resina tanto como sea posible.

20 [0052] Este objetivo se puede alcanzar usando hidroxilamina como agente modificador, como se puede ver en el Ejemplo 2. Es fácil calcular la cantidad necesaria de hidroxilamina para conseguir $< 0,1\%$ en peso de formaldehído libre, es sencillo añadir la cantidad de hidroxilamina a la composición de resina antes de la destilación y la resina final mantiene todas las propiedades iniciales de la resina no modificada del Ejemplo 1. El Ejemplo 3 con glicina como agente modificador cumple también el requerimiento de bajo contenido de formaldehído libre $< 0,1\%$ en peso y mantiene en gran medida las propiedades iniciales del ejemplo 1.

25 [0053] En el Ejemplo 4 comparativo con urea como agente modificador, no se pudo alcanzar el valor objetivo para formaldehído libre $< 0,1\%$ en peso, incluso con una cantidad elevada de urea. Se sabe que cantidades elevadas de urea no son favorables en absoluto para una resina fenólica, ya que disminuye la estabilidad de almacenamiento, se puede producir precipitación/cristalización durante el almacenamiento y puede inutilizar la resina. También se han experimentado problemas de procesado y de bajo rendimiento de las resinas con elevado contenido de urea.

30 [0054] En el Ejemplo 5 comparativo con monoetanolamina como agente modificador, no se pudo alcanzar el valor objetivo para formaldehído libre $< 0,1\%$ en peso y la miscibilidad en agua estuvo ya en 1,1:1 ml de agua/g de resina y muy baja. Una cantidad adicional de 1,2% en peso de monoetanolamina añadida a la composición de resina podría reducir el formaldehído libre a $< 0,1\%$ en peso, pero daría como resultado una resina con menor miscibilidad en agua, inferior a 1:1 ml de agua/g de resina y también alto contenido de volátiles y por consiguiente un contenido de sólido incluso menor. El hecho de que la MEA no reaccione en proporciones claramente definidas con el formaldehído libre, hace mucho más difícil conseguir el objetivo de bajo contenido de formaldehído libre en el proceso en una etapa. Esta es la clara ventaja de la invención usando hidroxilamina como agente modificador.

35 [0055] Por consiguiente, aunque se han descrito realizaciones específicas, éstos son solamente ejemplos y no limitan el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la fabricación de una composición acuosa de resina que comprende una resina fenólica de formaldehído (PF, del inglés phenolic formaldehyde), el cual comprende las etapas de
- 10 a. proporcionar un compuesto fenólico y de formaldehído,
- b. reacción de dichos compuestos en una reacción de condensación en presencia de un catalizador,
- 15 c. tras completar la reacción de condensación, reacción con formaldehído libre, determinando el contenido de formaldehído libre de la composición de resina,
- d. añadir una cantidad pre-calculada esencialmente estequiométrica del compuesto modificador, comprendiendo el compuesto modificador al menos un compuesto de fórmula:
- R-NH₂
- 20 en el que R se selecciona del grupo consistente en: -OH (hidroxi), -(C=O)-R¹ (amidas), R¹-(C=O)-NH- (hidrazidas), -CH₂-CH₂-SO₃H (taurinas), -N(R²)R³ (hidracinas), -CH₂(COOH), -CH(COOH)(CH₂OH), -CH(COOH)(CH₂SH), -CH(COOH)(CH₃), -CH(COOH)(CH₂CH₂CONH₂) (aminoácidos), y sales de los mismos, en los que R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente del grupo consistente en alquilo sustituido o no sustituido, arilo, o H; o
- 25 en el que el compuesto modificador comprende uno o varios aminoácidos, preferentemente isoleucina, glutamina, alanina, valina, lisina, arginina, histidina, metionina, treonina, glicina, serina, cisteína, y sus sales; o
- 30 en el que el compuesto modificador se selecciona del grupo de aminas primarias que comprende una amina secundaria, hidracinas, taurina, ácido aminosulfúrico o una hidrazida y sus sales,
- para reducir la cantidad de formaldehído libre en la composición de resina a menos del 0,1% en peso (relativo al peso total de la composición acuosa de resina), y
- e. destilación opcional del producto de reacción.
- 35 2. El proceso conforme a la reivindicación 1, que comprende las etapas de
- a) proporcionar un compuesto fenólico y un compuesto de formaldehído con un catalizador básico en agua de acuerdo con la reivindicación 1,
- 40 b) reacción de los compuestos a elevada temperatura, preferentemente entre 50 y 100 °C,
- c) opcionalmente enfriar el producto de reacción resultante a una temperatura inferior a 50 °C,
- d) opcionalmente destilar para concentrar la resina,
- 45 e) añadir el compuesto modificador antes, durante o después de la etapa c) o d), y
- f) opcionalmente, reacción del compuesto modificador entre 45-65 °C durante 15-60 minutos, preferentemente entre 30-60 minutos.
- 50 3. El proceso conforme a las reivindicaciones de la 1 a la 2, en el que el compuesto modificador tiene una solubilidad en agua a 20 °C de al menos 25 g/L y preferentemente al menos 50 g/L.
4. El proceso conforme a las reivindicaciones de la 1 a la 3, en el que el compuesto modificador es hidroxilamina y está presente en una cantidad entre 0,1 y 10, preferentemente entre 0,2 y 8,0, más preferentemente entre 0,5 y 5,0% en peso (relativo al peso total de la composición acuosa de resina).
- 55 5. El proceso conforme a las reivindicaciones de la 1 a la 3, en el que el compuesto modificador es glicina y está presente en una cantidad entre 0,1 y 5,0, preferentemente entre 0,2 y 3,0, más preferentemente entre 0,3 y 2,0% en peso (relativo al peso total de la composición acuosa de resina).
- 60 6. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos fenólicos son compuestos hidroxi (poli)aromáticos, en particular fenol, resorcinol y cresol, y en el que los compuestos de aldehído son compuestos de la fórmula general RC(=O)H, en el que R es preferentemente hidrógeno, pero también puede ser otro hidrocarburo sustituido o no sustituido, como acetaldehído, benzaldehído; o cualquier aldehído difuncional.
- 65

ES 2 529 733 T3

7. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador comprende al menos uno de: hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio y mezclas de los mismos o un catalizador orgánico que comprende al menos uno de amoníaco y una amina.
- 5
8. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar de formaldehído respecto al compuesto fenólico se encuentra entre 0,9 y 3,0, preferentemente entre 1,2 y 2,5 y más preferentemente entre 1,5 y 2,1.
- 10
9. Una composición acuosa de resina que se puede obtener conforme al proceso de las reivindicaciones 1 – 8 que comprende un formaldehído fenólico (PF) en agua y en el que el formaldehído libre en la composición acuosa de resina es inferior al 0,1% en peso (relativo al peso total de la composición acuosa de resina).
- 15
10. Uso de la composición acuosa de resina conforme a la reivindicación 9 para la producción de productos abrasivos recubiertos o aglomerados, productos de fibras no tejidas, productos de lana mineral, productos de lana de roca y lana de vidrio, productos de decoración de superficies, productos de revestimiento de papel, espumas, filtros, fundición y compuestos.
- 20
11. Los productos abrasivos, en particular abrasivos aglomerados y abrasivos recubiertos, que comprenden granos abrasivos y un material aglomerado obtenido de la resina de acuerdo con la reivindicación 9.