

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4256828号
(P4256828)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(51) Int.Cl.

C08G 8/28 (2006.01)
C08G 8/00 (2006.01)

F 1

C08G 8/28
C08G 8/00Z
H

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-293979 (P2004-293979)
 (22) 出願日 平成16年10月6日 (2004.10.6)
 (65) 公開番号 特開2005-133085 (P2005-133085A)
 (43) 公開日 平成17年5月26日 (2005.5.26)
 審査請求日 平成19年9月27日 (2007.9.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-348496 (P2003-348496)
 (32) 優先日 平成15年10月7日 (2003.10.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005315
 保土谷化学工業株式会社
 東京都港区芝公園二丁目4番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (72) 発明者 海部 伸男
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町7番43号
 保土谷化学工業株式会社横浜工場内
 (72) 発明者 中岡 弘吏
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町7番43号
 保土谷化学工業株式会社横浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶媒中にレゾルシン (A) を水 100 重量部に対して 20 ~ 150 重量部添加し、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される 1 種または 2 種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアニン酸イオンの中から選択される 1 種または 2 種以上の陰イオンからなる無機塩 (B) を水 100 重量部に対して 20 ~ 80 重量部添加し、

レゾルシンホルマリン樹脂を溶解し、溶解パラメーター 7.5 ~ 11.0 である下記一般式 [1] で表される有機溶媒 (C) を、レゾルシン (A) 100 重量部に対して 10 ~ 200 重量部添加し、

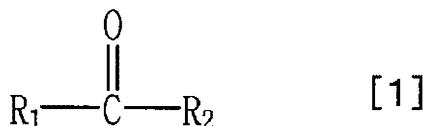
有機溶媒 (C) の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない 2 相系とし、触媒量の有機酸または無機酸 (D) を添加し、1 ~ 40 % ホルマリン (E) を、レゾルシン (A) に対して、ホルムアルデヒド / レゾルシン = 0.3 ~ 0.8 mol 比として、添加する工程を含む、一般式 [1] で表される有機溶媒 (C) を、水と液液不均一系を形成する反応溶媒、及び、レゾルシンホルマリン樹脂の変性に使用する、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法によって製造された。

無機塩を含有せず、レゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる全体のピーク面積に対して、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が 3 % ~ 9 % であり、レゾルシン 5 核体以上に相当するピーク面積が 30 % ~ 55 % である、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

10

20

【化1】



[式中、R₁、R₂は同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基またはターシヤリーブチル基を表す。]

10

【請求項2】

反応系を0～60℃に維持しながら、1～40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8mol比として、攪拌下に1～300分間かけて滴下し、

滴下終了後さらに10～60分間攪拌して液液不均一反応を進行させ、反応系の温度を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、

有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒(C)を反応生成物量と等量～5倍量添加して希釈し、

この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、

20

静置後2層に分離させて水層を除去する、

1段階の反応および液々分配を含む一連の工程が同一反応器内で行われ、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を、水と液液不均一系を形成する反応溶媒、及び、レゾルシンホルマリン樹脂の変性に使用する、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法によって製造された、請求項1記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項3】

前記した1～40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8mol比として、攪拌下に20分～300分かけて断続的に滴下して添加を行うものである、請求項2記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

30

【請求項4】

前記した、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒溶液に対して、共沸蒸留によって有機溶媒残量を1%以下にするのに十分な量の水を添加し、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30～80%の適度な流動性を有するケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることを特徴とする、請求項2または請求項3記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項5】

前記した2回目の静置後2層に分離させて水層を除去した後の、レゾルシンホルマリン樹脂有機溶媒溶液に対して、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を反応生成物重量あたり2～10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水し、次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することを特徴とする請求項2または請求項3記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

40

【請求項6】

一般式[1]で表される有機溶媒(C)が、溶解パラメーター9.0～11.0を有するものである、請求項1～請求項5いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項7】

一般式[1]で表される有機溶媒(C)の、一般式[1]における基R₁がメチル基であり、R₂がエチル基である、請求項1～請求項6いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

50

【請求項 8】

一般式 [1] で表される有機溶媒 (C) が、レゾルシンホルマリン樹脂を 100 g 当たり 1 g 以上溶解する有機溶媒である、請求項 1 ~ 請求項 7 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 9】

一般式 [1] で表される有機溶媒 (C) が 2 種以上の混合物として使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 8 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 10】

前記した無機塩 (B) が塩化カルシウムである、請求項 1 ~ 請求項 9 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。 10

【請求項 11】

前記した有機酸または無機酸 (D) が塩酸である、請求項 1 ~ 請求項 10 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 12】

前記したホルマリン (E) 中のホルムアルデヒドモル数が、レゾルシン (A) のモル数に対して、ホルムアルデヒド / レゾルシン = 0.5 ~ 0.8 mol 比である、請求項 1 ~ 請求項 11 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【請求項 13】

前記したホルマリン (E) の滴下時間が、20 ~ 120 分である、請求項 1 ~ 請求項 1 20 ~ 2 いずれかの項に記載のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、レゾルシンホルマリン樹脂の分子量を調節することによって、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、レゾルシンホルマリン樹脂に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、レゾルシンホルマリン樹脂は硬化速度が速いので、接着剤、合板、集成材、表面被覆剤等に使用され、特にゴムや纖維に対する接着力が優れているので、タイヤ用接着剤、ゴムホース用接着剤として使用されている（例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4 参照）。 30

【0003】

レゾルシンホルマリン樹脂を接着剤として使用する場合、レゾルシンホルマリン樹脂が十分な流動性を有していること、および溶媒が共存している場合には均一に溶解していることが要求される。流動性に着目した場合、重縮合物の構成成分の中からレゾルシン 5 核体以上の構成比を低減させることによって、十分な流動性が得られることが経験的に知られている。レゾルシン 5 核体以上になると、3 次元構造のものの比率が急に高くなるために、流動性が失われると考えられている。また、流動性を付与するために有機溶媒で希釈することも考えられるが、有機溶媒の使用は作業環境の悪化、接着力低下の可能性を有しているので好ましくない。有機溶媒を使用しないで、アニオン界面活性剤によって水中に分散させて接着剤とする方法もあるが（例えば、特許文献 5 参照）、水分散系の長期安定性という点で不安を残している。 40

【0004】

【特許文献 1】特公昭 48 - 12185 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 148920 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 100850 号公報

【特許文献 4】特開 2000 - 178849 号公報

10

30

40

50

【特許文献 5】特開昭 57 - 167342 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のように、重縮合物の構成成分の中からレゾルシン 5 核体以上の構成比を低減させることによって、溶媒が水の場合十分な流動性が得られることが知られているが、レゾルシン 5 核体以上の構成比を低減せしめるように反応条件をゆるやかに設定した場合、生成物の分子量分布が単に低分子側にずれるだけの結果となり、通常は逆に未反応レゾルシン（レゾルシン 1 核体）濃度が高くなってしまう。レゾルシン濃度が高くなると、接着剤使用時にレゾルシンが昇華して、作業環境を悪化させ、接着力をも低下させる可能性があるので好ましくない。レゾルシン 1 モルに対して 0.6 モルのホルムアルデヒドを反応させた場合、反応終了後 33 重量% 程度の未反応レゾルシンが含有され、0.8 モルのホルムアルデヒドを反応させた場合は、約 20 重量% の未反応レゾルシンが含有されていることから、未反応レゾルシンの量は 15 重量% に抑えるべきということで、未反応レゾルシン含有量を減少させるために減圧度 0.05 mmHg、130 でレゾルシンを昇華除去したことが報告されている（例えば、特許文献 6 参照）。また、メチルイソブチルケトンを溶媒とし、水を抽剤として連続抽出器を使用し、未反応レゾルシン含有量を 5.5 % に減じたことが報告されている（例えば、特許文献 7 参照）。しかし、これらの方法は反応終了後に真空蒸留を必要としたり、連続抽出器を使用して長時間の操作を要する等、工業的に不利である。

10

【0006】

逆に未反応レゾルシン濃度を低下させるために反応条件を激しくすると、5 核体以上のレゾルシン多核体が大量に生成してしまい好ましくない。ここで、反応が水系で行われることから、反応終了後に高濃度の塩を添加して高分子量成分の溶解度を低下させ、析出後除去する方法が考えられる。しかしこの方法は、塩析工程をさらに付加させる必要があって不利であり、またレゾルシンホルマリン樹脂中に残存する無機塩による接着力低下、無機塩に起因する被着体の腐食が懸念され、実施されていない。この塩析工程を付加させないで、1 段反応であっても 7 核体以上の構成比を増加させない工夫が開示されている（例えば、特許文献 8 参照）。レゾルシン多核体の溶解度を低下させるために、反応系に大量の塩を共存させる方法であるが、この方法では水相から析出したレゾルシン多核体がガム状になってしまふので、レゾルシン、レゾルシン 2 核体、レゾルシン 3 核体までもがガム状物質に採り込まれる結果、反応速度の低下を招いて反応時間が長くなってしまう。工業的製造においては、長時間反応におけるガム状物質の生成は、攪拌停止、送液系のつまり等を起こすので採用することはむずかしい。

20

【0007】

【特許文献 6】特公昭 54 - 932 号公報

【特許文献 7】特公昭 49 - 14550 号公報

【特許文献 8】特開 2003 - 277308 号公報

30

【0008】

本発明は、1 段階の反応および液々分配を含む一連の工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造された、無機塩を含有せず、水溶液にした場合に適度な流動性を有し、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の双方が低減された、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

レゾルシンホルマリン樹脂は水溶性を有し、また一部の有機溶媒にも可溶で、溶解能力が水か有機溶媒かの一方に偏ることが無いので、液液分配等、有機溶媒を利用する着想には結びつきにくいところである。しかし本発明者らは、レゾルシンとホルマリンとの反応について種々の角度から検討した結果、特定の有機溶媒を使用する液液不均一反応を採用す

50

ることにより、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の双方を同時に低減させることができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0010】

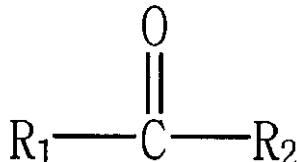
すなわち本発明は、水溶媒中にレゾルシン(A)を水100重量部に対して20~150重量部添加し、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される1種または2種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアノ酸イオンの中から選択される1種または2種以上の陰イオンからなる無機塩(B)を水100重量部に対して20~80重量部添加し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解し、溶解パラメーター7.5~11.0である下記一般式[1]で表される有機溶媒(C)を、レゾルシン(A)100重量部に対して10~200重量部添加し、有機溶媒(C)の沸点以下の液温で攪拌して、固体分の残存しない2相系とし、触媒量の有機酸または無機酸(D)を添加し、1~40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3~0.8mol比として、添加する工程を含む、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を、水と液液不均一系を形成する反応溶媒、及び、レゾルシンホルマリン樹脂の変性に使用する、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法によって製造された、無機塩を含有せず、レゾルシンホルマリン樹脂のゲルバーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる全体のピーク面積に対して、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が3%~9%であり、レゾルシン5核体以上に相当するピーク面積が30%~55%である、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂、並びに、

水溶媒中にレゾルシン(A)を水100重量部に対して20~150重量部添加し、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される1種または2種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアノ酸イオンの中から選択される1種または2種以上の陰イオンからなる無機塩(B)を水100重量部に対して20~80重量部添加し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解し、溶解パラメーター7.5~11.0である下記一般式[1]で表される有機溶媒(C)を、レゾルシン(A)100重量部に対して10~200重量部添加し、有機溶媒(C)の沸点以下の液温で攪拌して、固体分の残存しない2相系とし、触媒量の有機酸または無機酸(D)を添加し、反応系を0~60℃に維持しながら、1~40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3~0.8mol比として、攪拌下に1~300分間かけて滴下し、滴下終了後さらに10~60分間攪拌して液液不均一反応を進行させ、反応系の温度を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒(C)を反応生成物量と等量~5倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置後2層に分離させて水層を除去することを特徴とする、1段階の反応および液々分配を含む一連の工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造された、無機塩を含有せず、レゾルシンホルマリン樹脂のゲルバーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる全体のピーク面積に対して、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が3%~9%であり、レゾルシン5核体以上に相当するピーク面積が30%~55%である、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂、

である。

【0011】

【化1】



[1]

10

20

30

40

50

【0012】

[式中、R1、R2は同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基またはターシヤリーブチル基を表す。]

【0013】

本発明において1~40%ホルマリン(E)の添加のやり方としては、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3~0.8mol比として、攪拌下に20分~300分かけて断続的に滴下して添加を行う方法もある。

【0014】

また本発明においては、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒溶液に対して、反応生成物重量あたり1~10倍量の水を添加し、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30~80%の適度な流動性を有するケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることも特徴としている。10

【0015】

さらに本発明においては、2回目の静置後2層に分離させて水層を除去した後の、レゾルシンホルマリン樹脂有機溶媒溶液に対して、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を反応生成物重量あたり2~10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水し、次に室温に冷却してから固体分をろ過して除去することも特徴としている。ここで得られた有機溶媒溶液に対して、反応生成物重量あたり1~10倍量の水を添加し、一般式[1]で表される有機溶媒(C)を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30~80%の適度な流動性を有するケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることもできる。20

【0016】

本発明のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂は、その製造方法に液液不均一反応を採用したことを特徴としているが、液液不均一反応を採用したことによる利点は次の通りである。(1)反応は水相中の方が早く、しかもレゾルシン存在比は水相にかたよるので、未反応レゾルシン量を低減することができる。(2)反応の進行に伴ってレゾルシン多核体(特に3次元構造が存在する4核体以上)の水相における溶解度が急激に低下し、有機相に移行して、しかも有機相の方の反応が遅いので、5核体以上のレゾルシン多核体の生成が抑制される。(3)反応が水相と有機相の両相で進行するので、反応時間を短縮することができる。(4)レゾルシンとホルマリンとの1段階の反応で完結し、反応後にレゾルシン多核体を除去するための工程を必要としない。(5)以上の理由から、未反応レゾルシンおよびレゾルシン多核体双方の生成量を減少させることができ、反応時間を短縮することができ、しかも1段階の反応で完結することができるので、コスト的に非常に有利である。30

【0017】

また、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のゲルバーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる、全体のピーク面積に対して、レゾルシン単量体に相当するピーク面積は3%~9%、レゾルシン5核体以上に相当するピーク面積は30%~55%である。

【0018】

ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造に使用される有機溶媒(C)の物性を規定している溶解パラメーターは、「Solvability Parameters For Film Formers」(Official Digest, October, 1955)に具体的に解説されている。有機溶媒(C)の中で、溶解パラメーター7.5~11.0、好ましくは溶解パラメーター9.0~11.0の有機溶媒は、レゾルシン多核体を溶解し、水と液液不均一系を形成するので本発明において使用される。溶解パラメーター7.5未満の有機溶媒はレゾルシン多核体の溶解度が小さいので、レゾルシン多核体が固体となって析出し本発明の製造方法では使用できない。また、11.0を超える有機溶媒は水と良く混合するので、本製造方法の特徴の1つである液液不均一反応ができにくくなる。4050

【0019】

有機溶媒(C)は、有機溶媒 100 g 当たりケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂を 1 g 以上溶解する有機溶媒である。また、これらの有機溶媒(C)中から選択される 1 種または 2 種以上の混合物として使用してもよい。

【0020】

一般式 [1] で表される有機溶媒(C)の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。中でも R₁ がメチル基、R₂ がエチル基のメチルエチルケトンが好ましい。本発明においては、一般式 [1] で表される有機溶媒(C)は水と液液不均一系を形成する反応溶媒として使用されるが、一部分はレゾルシンホルマリン樹脂の変性にも寄与している。このことは、全製造工程を経て得られた樹脂の固形分重量の方が、仕込みレゾルシン(A)量とホルマリン(E)量とから計算される理論樹脂固形分重量よりも大きくなっていることからわかる。本発明のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂は、ケトン変性されたことにより、接着性能等において改善がなされると考えられる。本発明のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂は、1段階の反応および液々分配を含む一連の工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されることを特徴としているが、さらにケトン変性工程についても 1 段階の反応の中に組みこまれており、新たにケトン変性工程を設ける必要が無い。

10

【0021】

ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造工程に使用される無機塩(B)としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される 1 種または 2 種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアノ酸イオンの中から選択される 1 種または 2 種以上の陰イオンからなる塩が挙げられる。好ましいのは、塩化カルシウムである。

20

【0022】

上記した無機塩(B)は単独でまたは 2 種以上を混合して使用することもできる。これらの無機塩は水 100 重量部に対して 20 ~ 80 重量部、好ましくは水 100 重量部に対して 30 ~ 50 重量部使用される。いずれにせよこれらの無機塩は、水に対する溶解度の範囲内で使用される。

【0023】

ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の製造工程に、触媒として使用される有機酸または無機酸(D)としては、塩酸、硫酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等が挙げられる。好ましいのは塩酸である。

30

【0024】

無機塩を完全に除去した後のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒溶液に、レゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で 1 ~ 10 倍量の水を添加して蒸留し、有機溶媒を除去して、最終的に反応生成物濃度 30 ~ 80 %、好ましくは反応生成物濃度 40 ~ 60 % の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得る工程は、本発明のレゾルシンホルマリン樹脂が次工程において使用され易い形態にしたものである。また、レゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で 1 ~ 10 倍量の水を添加しているが、共沸蒸留によって最終的に有機溶媒残量を 1 % 以下にするのに十分な水の量という意味であり、1 ~ 10 倍量から外れることは差し支え無い。次工程には特公昭 48 - 12185 号公報に記載されている次のような方法が採用されている。該接着剤原液は纖維材料あるいはフィルム等を処理する前に水で希釈して使用するのが好ましい。希釈水に塩基性物質を適量添加して用いる場合は、接着剤を溶解し易くするというためである。

40

【発明の効果】

【0025】

本発明のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂は、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の双方が低減されているので、水溶液にした場合に適度な流動性を有し、接着剤使用時に未反応レゾルシンが昇華して作業環境を悪化させることが無く、優れた接着力を有している。また、1 段階

50

の反応、液々分配、ケトン変性を含む一連の工程が同一反応器内で行われる製造方法によつて製造されるので、コスト的に有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

製造に使用される反応槽としては、酸触媒反応を行うので、耐酸性のものであれば通常の装置を使用することができる。反応温度としては、使用する有機溶媒の沸点以下であることが望ましい。また、塩を水中に高濃度に溶解させる必要があるので、溶解度を確保するために室温よりもある程度高い温度にする必要がある。反応温度として0～60℃、好ましくは30～50℃が採用される。

【0027】

製造に使用される有機溶媒は、蒸留で分離された後に再蒸留して、回収再使用することができる。また本発明で使用される塩は、分離後回収して再使用することができる。

【0028】

製造に使用されるホルマリン(E)中のホルムアルデヒド濃度は、1～40%、好ましくは30～40%である。またホルマリンの使用量は、ホルマリン中のホルムアルデヒドモル数が、レゾルシン(A)に対して、ホルマリン/レゾルシン=0.3～0.8mol比、好ましくはホルマリン/レゾルシン=0.5～0.8mol比となるような量である。

【0029】

以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。

【実施例1】

【0030】

1リットルガラス製コルベンに水266g、塩化カルシウム171g、レゾルシン73.8gを入れ、50℃で溶解させた後、メチルエチルケトン30g、35%塩酸0.9gを反応槽に入れた。反応系を50℃に維持しながら、37%ホルマリン38.1gを30分間かけて滴下し、滴下終了後さらに60分間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系の温度を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、下層の水相を抜き取った。有機相をメチルエチルケトン200gで希釈し、水100gを添加して、更に反応時と同一温度を維持しながら反応系を30分間攪拌し、静置後2層に分離させて水相を抜き取り、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を、メチルエチルケトン400gで希釈し、水とメチルエチルケトンの共沸温度で蒸留を行い脱水した。次に室温に冷却、ろ過して、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を再度反応槽に入れ、水200gを添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトンを除去し、水分量を減量させて、目的とする固形分が60%の適度な流動性を有するケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液138gを得た。この固形分が60%のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液は無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減されたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂である。

【0031】

得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲルパーキューションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシン5核体以上の分布を測定した。得られたクロマトグラムを[図1]に示した。得られたクロマトグラムのピーク面積比は次のとおりであった。

レゾルシン ... 3.4%

レゾルシン2核体 ... 15.3%

レゾルシン3核体 ... 16.3%

レゾルシン4核体 ... 13.8%

レゾルシン5核体以上 ... 51.2%

10

20

30

40

50

【0032】

採用したゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件を次に示した。

測定機種：東ソー製 HLC - 8020

カラム：(G - 2500) + (G - 2500) + (G - 4000)

カラム温度：40

溶媒：テトラヒドロフラン

流量：1 ml / min

【実施例2】

【0033】

1リットルガラス製コルベンに水266g、塩化カルシウム266g、レゾルシン73.8gを入れ、50で溶解させた後、メチルエチルケトン30g、35%塩酸0.9gを反応槽に入れた。反応系を50に維持しながら、37%ホルマリン33.0gを30分間かけて滴下し、滴下終了後さらに60分間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系の温度を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、下層の水相を抜き取った。有機相をメチルエチルケトン200gで希釈し、水100gを添加して、更に反応時と同一温度を維持しながら反応系を30分間攪拌し、静置後2層に分離させて水相を抜き取り、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を、メチルエチルケトン400gで希釈し、水とメチルエチルケトンの共沸温度で蒸留を行い脱水した。次に室温に冷却、ろ過して、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を再度反応槽に入れ、水200gを添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトンを除去し、水分量を減量させて、目的とする固形分が60%の適度な流動性を有するケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液136gを得た。この固形分が60%のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液は無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減されたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂である。

【0034】

得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシン5核体以上の分布を測定した。分析条件は実施例1と同条件であり、得られたクロマトグラムを[図2]に示した。得られたクロマトグラムのピーク面積比は次のとおりであった。

レゾルシン ... 5.8%

レゾルシン2核体 ... 16.8%

レゾルシン3核体 ... 13.9%

レゾルシン4核体 ... 12.6%

レゾルシン5核体以上 ... 50.9%

【実施例3】

【0035】

500ミリリットルガラスコルベンに水133g、塩化カルシウム85g、レゾルシン111gを入れ、50で溶解させた後、メチルエチルケトン45g、35%塩酸0.45gを反応槽に入れた。反応系を50に維持しながら、37%ホルマリン53gを30分間かけて滴下し、滴下終了後さらに30分間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系の温度を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、下層の水相を抜き取った。有機相をメチルエチルケトン200gで希釈し、水100gを添加して、更に同一温度を維持しながら反応系を30分間攪拌し、静置後2層に分離させて水相を抜き取り、ケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。

得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液に水200gを添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトンを除去し、水分量を減量させて、目的とする固形分が約50%の適度な流動性を有するケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂

水溶液 260 g を得た。この固形分が約 50 % のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂水溶液は無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減されたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂である。

【0036】

得られたケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシン 5 核体以上の分布を測定した。分析条件は実施例 1 と同条件であり、得られたクロマトグラムを [図 3] に示した。得られたクロマトグラムのピーク面積比は次のとおりであった。

レゾルシン ... 7 . 9 %

レゾルシン 2 核体 ... 19 . 7 %

レゾルシン 3 核体 ... 18 . 6 %

レゾルシン 4 核体 ... 14 . 4 %

レゾルシン 5 核体以上 ... 39 . 4 %

【0037】

[比較例 1]

2 リットル三ツ口フラスコに水 265 g、塩化カルシウム 170 g、レゾルシン 63 g を入れ、50 ℃ で溶解させた後、35 % 塩酸 0.8 g を反応槽に入れた。反応系を 50 ℃ に維持しながら、37 % ホルマリン 26 g を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 1 時間攪拌して固液不均一反応を進行させた。生成したレゾルシン多核体はガム状となって、攪拌棒にからみつき、後処理が非常にやっかいであった。水相を廃棄した後 39 % 塩化カルシウム水溶液 400 g でガム状物質を洗浄した。洗浄液を除去した後、ガム状物質を減圧乾燥し、メチルエチルケトン 240 g で溶解し、不溶分をろ別した後に再度減圧下乾燥させた。実施例の反応に比較すると、はるかに長時間の反応を要した。以上のことから、この反応を工業的規模に拡大することはむずかしいと判断された。

【0038】

[比較例 2]

1 リットル三ツ口フラスコに水 150 g、レゾルシン 63 g を入れ、50 ℃ で溶解させた後、35 % 塩酸 0.8 g を反応槽に入れた。反応系を 50 ℃ に維持しながら、37 % ホルマリン 26 g を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 1 時間攪拌して反応を進行させた。水相を廃棄した後、水 400 g で洗浄した。洗浄液を除去した後、減圧乾燥し、メチルエチルケトン 240 g で溶解し、不溶分をろ別した後に再度減圧下乾燥させた。この反応生成物に水を加えて、溶解させることを試みたが、水溶液にすることができなかった。これは、5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂の含有量が高いためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明のケトン変性レゾルシンホルマリン樹脂は、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の双方が低減されているので、水溶液にした場合に適度な流動性を有し、接着剤使用時に未反応レゾルシンが昇華して作業環境を悪化させることが無く、優れた接着力を有しているので、コスト的に有利であり、タイヤ用接着剤、ゴムホース用接着剤として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】実施例 1 で得られた樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフ図である。

【図 2】実施例 2 で得られた樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフ図である。

【図 3】実施例 3 で得られた樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフ図である。

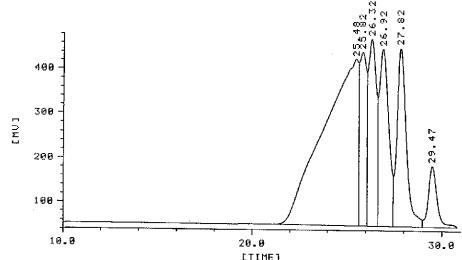
10

20

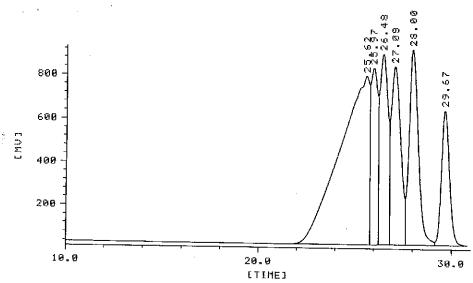
30

40

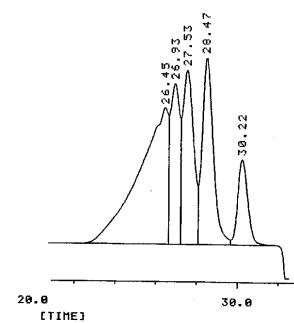
【 四 1 】



【図2】



〔 図 3 〕



フロントページの続き

(72)発明者 肥沼 尚俊

神奈川県横浜市鶴見区大黒町7番43号 保土谷化学工業株式会社横浜工場内

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2003-277308(JP,A)

特表2001-506769(JP,A)

欧州特許出願公開第0498301(EP,A2)

特開昭64-052735(JP,A)

特開昭59-206427(JP,A)

特開昭54-057590(JP,A)

特開昭53-094392(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 8/00 - 16/06

WPI

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)