



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 306 796**

(51) Int. Cl.:

C08G 8/04 (2006.01)

C08G 8/10 (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

B25B 5/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02781781 .6**

(86) Fecha de presentación : **15.11.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1445268**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de novolacas fenólicas.**

(30) Prioridad: **16.11.2001 JP 2001-350949**
22.10.2002 JP 2002-306573

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

(73) Titular/es:
Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd.
5955, Nakanose-machi 2-chome
Nobeoka-shi, Miyazaki 882-0032, JP

(72) Inventor/es: **Inatomi, Shigeki y**
Tanoue, Noboru

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Procedimiento para la producción de novolacas fenólicas.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una novolaca fenólica y, más particularmente, la producción de una novolaca fenólica que contiene un fenol monómero y un fenol dímero y que tiene un grado de dispersión (Mw/Mn) controlado, y a un procedimiento de producción capaz de producir tal resina con un rendimiento alto.

Técnica antecedente

Convencionalmente, la novolaca fenólica se produce en general convirtiendo una reacción homogénea de un fenol y un aldehído en presencia de un catalizador ácido en una reacción heterogénea a partir de un fenómeno de emulsio-
namiento, prosiguiendo la reacción, comprobando la producción de un condensado inicial que tiene el grado deseado de condensación antes de terminar la reacción de condensación y realizando la disminución de los componentes de bajo peso molecular y la deshidratación en el condensado inicial por concentración en vacío. La novolaca fenólica tiene propiedades eléctricas relativamente favorables y también aventaja en cuanto a la resistencia al calor y como
pirorretardador. Por tanto, se usa ampliamente como resina de base para la producción de una resina epoxídica que se usa, por ejemplo, para materiales eléctricos y electrónicos, selladuras de semiconductores y similares que se requiere que tengan propiedades eléctricas notables, o como agente de curado para resinas epoxídicas, y también se usa como aglutinante para placas laminares, materiales de conformación, materiales para moldes, y similares.

Pero cuando la novolaca fenólica convencional se usó para materiales eléctricos y electrónicos, selladuras de semiconductores o similares, la resina contenía un fenol monómero y un fenol dímero en una gran cantidad, de manera que había varios problemas resultantes de la presencia del fenol monómero, tales como la contaminación ambiental a causa de la volatilización del fenol monómero que originaba olor, una degradación de la eficiencia de la producción a causa de la caída del fenol dímero, fenoles que se sublimaban para depositarse en las paredes y el techo del aparato cuando se calcinaba un sustrato tal como una pantalla de vidrio para cristal líquido revestido con una capa fotorresistente sobre el sustrato, y una degradación en la densidad de reticulación de una sustancia de resina curada que afectaba a la resistencia al calor, y otros similares. A causa de que la distribución del peso molecular era ancha, había también problemas en cuanto a que la resina fundida tenía alta viscosidad y mala moldeabilidad.

Cuando la novolaca fenólica se usa como aglutinante para colada, se pide que disminuya el contenido de monómero fenólico en la resina fenólica a un nivel tan bajo como sea posible a causa de que el monómero fenólico se somete al procedimiento de PRTR (Pollutant Release and Transfer Register, liberación de contaminante y registro de transferencia) y el monómero fenólico contenido en el aglutinante se convierte en colofonia en atmósfera a alta temperatura, lo que se traduce en una colada defectuosa tal como defectos debidos a gases. En otras palabras, en cuanto a la resina
fenólica para aglutinantes de colada, se requiere una novolaca fenólica que tenga las propiedades de un contenido reducido de fenol monómero, un peso molecular bajo y una distribución estrecha del peso molecular.

Por ejemplo, como procedimiento para la disminución del fenol monómero y fenol dímero contenidos en la resina fenólica anterior, se propone un procedimiento para eliminar componentes de bajo peso molecular por soplado de un gas o vapor inerte para condensar un condensado de novolaca a 150°C-210°C finalizada la reacción de condensación (publicación de patente japonesa n°. Hei 7-91352). Este procedimiento tiene un efecto fiable en la disminución del fenol monómero y el fenol dímero, pero tiene la desventaja de que su eliminación rebaja el rendimiento de la resina. La patente JP 57000111 describe un procedimiento para producir una novolaca fenólica. En un ejemplo, se hacen reaccionar 500 partes en peso de fenol y 280 partes en peso de formalina en presencia de 8 partes en peso de ácido
fosfórico durante 2 horas para formar resina de novolaca con un punto de ablandamiento de 63°C y un peso molecular medio de 357.

La presente invención se ha realizado a la vista de las circunstancias anteriores y proporciona un procedimiento para la producción con alto rendimiento de una novolaca fenólica con los contenidos de un fenol monómero y un fenol dímero controlados, así como un grado de dispersión (Mw/Mn) controlado.

Específicamente, el producto del procedimiento de la invención proporciona una novolaca fenólica que está exenta de contaminación ambiental por un fenol monómero y un fenol dímero, que no inhibe la productividad en una etapa de calcinación fotorresistente o que no disminuye la densidad de reticulación de una sustancia de resina curada, y que puede tener reducida la viscosidad de la resina fundida, y una novolaca fenólica que tiene una pequeña cantidad de fenol monómero, una gran cantidad de fenol dímero, un bajo peso molecular y una distribución estrecha del peso molecular.

Sumario de la invención

El procedimiento de producción de novolaca fenólica de la presente invención comprende una etapa de realización de una reacción heterogénea de un fenol con de 0,40 a 0,93 mol de un aldehído por mol del fenol en presencia de como mínimo 25 partes en masa de un ácido fosfórico por 100 partes en masa del fenol. De acuerdo con el proce-

diminuto de producción de la presente invención, la novolaca a fenólica con los contenidos y el grado de dispersión de un fenol monómero y un fenol dímero controlados se puede obtener con un rendimiento alto y se pueden reducir considerablemente los costes de producción.

En el procedimiento para la producción de novolaca fenólica de la presente invención, cuando la cantidad a componer de un aldehído está en el intervalo de 0,80 mol o más a 0,93 mol o menos por mol de un fenol, se puede producir con alto rendimiento una primera novolaca fenólica. Cuando la cantidad a componer del aldehído está en el intervalo de 0,40 mol o más a menos de 0,80 mol por mol del fenol, se puede producir con alto rendimiento una segunda novolaca fenólica.

Luego, la primera novolaca fenólica tiene un contenido total de un fenol monómero y un fenol dímero de 10% o menos, preferiblemente de 5% o menos, cuando se mide por el procedimiento de la superficie por cromatografía de filtración en gel y un grado de dispersión (Mw/Mn) de peso molecular ponderal medio (Mw) y peso molecular numérico medio (Mn) de 1,1 a 3,0 de acuerdo con la medición hecha por cromatografía de filtración en gel.

La primera novolaca fenólica tiene una cantidad extremadamente pequeña de un fenol monómero en comparación con resinas convencionales y también una cantidad considerablemente reducida de un fenol dímero, de manera que se pueden mejorar problemas tales como la contaminación del ambiente de trabajo y la degradación en la eficiencia de la producción en el campo de la fotorresistencia. Y se puede mejorar la resistencia al calor, la resistencia mecánica y propiedades similares sin perjudicar a la aptitud para la conformación, la plasticidad o propiedades similares porque se pueden lograr una densidad de reticulación sustancialmente igual a la de una resina convencional de alto peso molecular y una viscosidad en estado fundido sustancialmente igual a la de una resina convencional de bajo peso molecular.

La segunda novolaca fenólica tiene un contenido de un fenol monómero de 3% o menos y un contenido de un fenol dímero de 10% a 75%, preferiblemente de 20% a 60%, medido por el procedimiento de la superficie por cromatografía de filtración en gel, un peso molecular ponderal medio (Mw) de 300 a 1000 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de peso molecular ponderal medio (Mw) y peso molecular numérico medio (Mn) de 1,1 a 1,8 de acuerdo con la medición hecha por cromatografía de filtración en gel.

La segunda novolaca fenólica tiene una cantidad extremadamente pequeña de un fenol monómero en comparación con resinas convencionales, de manera que se pueden mejorar problemas de la eficiencia de la producción tales como la contaminación del sitio de trabajo. Así, la resina obtenida tiene una distribución estrecha del peso molecular y una baja viscosidad, por lo que se usa adecuadamente como resina de base para resinas epoxídicas, agente de curado para resinas epoxídicas y también como aglutinante para placas laminares, materiales de colada, materiales de conformación y similares.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico de la cromatografía de filtración en gel (denominada en lo que sigue "GPC") como ejemplo (Ejemplo 1) de la primera novolaca fenólica (denominada en lo que sigue resina novolaca a); la Fig. 2 es un gráfico de GPC de un ejemplo (Ejemplo 7) de la segunda resina novolaca; la Fig. 3 es un gráfico de GPC de un ejemplo (Ejemplo 9) de la segunda resina novolaca; la Fig. 4 es un gráfico de GPC de la resina novolaca del Ejemplo Comparativo 6; y la Fig. 5 es un gráfico de GPC del Ejemplo Comparativo 7. En los dibujos, 1 denota un pico que corresponde a un fenol monómero y 2 denota un pico que corresponde a un fenol dímero.

Modo óptimo para realizar la invención

Procedimiento para la producción de resina novolaca

Un procedimiento para la producción de la resina novolaca de acuerdo con la invención requiere un fenol y un aldehído como materias primas y ácido fosfórico como catalizador ácido, agitarlos en un estado separado de dos fases por agitación mecánica y una reacción entre el fenol y el aldehído en un sistema de reacción heterogéneo turbio con dos fases (fase orgánica y fase acuosa) mezcladas para sintetizar un condensado (resina). Luego se añade, por ejemplo, un disolvente orgánico insoluble en agua (por ejemplo, metil etil cetona, metil isobutil cetona o similar) y se mezcla para disolver el condensado, se para la agitación y la mezcla se deja en reposo para que se separen la fase orgánica (fase del disolvente orgánico) y la fase acuosa (fase de solución acuosa de ácido fosfórico). Luego se elimina la fase acuosa para recuperación, mientras que la fase orgánica se lava con agua caliente y/o se neutraliza y se recupera el disolvente orgánico por destilación, produciéndose así la resina novolaca.

El procedimiento de producción de acuerdo con la invención emplea una reacción con separación de fases, siendo bastante importante una agitación eficiente, y es deseable miniaturizar ambas fases en el sistema de reacción para aumentar la superficie de la interfaz todo lo posible buscando la eficiencia de reacción. Así, cuando la relación molar para componer (F/P) del aldehído (F) al fenol (P) está en el intervalo de 0,80 o más a 0,93 o menos, se promueve la conversión del fenol monómero y el fenol dímero en resina y, cuando la relación molar para componer (F/P) del

ES 2 306 796 T3

aldehído (F) al fenol (P) está en el intervalo de 0,40 o más y menos de 0,80, se promueve la conversión del fenol monómero en resina.

Como fenol usado como materia prima se citan, por ejemplo, fenol, cresol, xilenol, butilfenol, fenilfenol, y similares. En cuanto al aldehído, se citan por ejemplo, formaldehído, formalina, paraformaldehído, acetaldehído y similares. Esas materias primas no están limitadas a las ejemplificadas y se pueden usar solas o como combinación de dos o más de ellas.

La relación molar para componer (F/P) del aldehído (F) al fenol (P) es de 0,40 a 0,93, preferiblemente de 0,70 a 0,90. Cuando es inferior a 0,40 se degrada el efecto de mejora y, cuando excede de 0,93, la distribución del peso molecular tiende a ser ancha. Cuando la relación molar para componer (F/P) está en el intervalo de 0,80 o más a 0,93 o menos, preferiblemente de 0,82 o más a 0,90 o menos, se puede producir la primera resina novolaca con un rendimiento alto. Y cuando la relación molar para componer (F/P) está en el intervalo de 0,40 o más a menos de 0,80, preferiblemente de 0,70 o más a 0,78 o menos, se puede producir la segunda resina novolaca con alto rendimiento.

El ácido fosfórico usado como catalizador ácido desempeña un papel importante para formar un sitio para una reacción de separación de fases con el fenol en presencia de agua. Preferiblemente se usa un tipo de solución acuosa, por ejemplo, ácido fosfórico al 89% en masa o ácido fosfórico al 75% en masa, pero, si es necesario, se puede usar, por ejemplo, ácido polifosfórico o ácido fosfórico anhídrido.

La cantidad a componer del ácido fosfórico tiene un efecto considerable sobre el control del efecto de separación de fases y es de 25 partes en masa o más, preferiblemente de 40 partes en masa o más y, más preferiblemente, de 50 partes en masa o más por 100 partes en masa del fenol. Cuando la cantidad a componer es inferior a 25 partes en masa y la relación molar a componer (F/P) está en el intervalo de 0,80 o más a 0,93 o menos, la distribución del peso molecular tiende a ser ancha y, cuando la relación molar para componer (F/P) está en el intervalo de 0,40 o más a menos de 0,80, hay tendencia a que no se produzca el efecto de aceleración de la reacción. Cuando se usan 70 partes en masa o más de ácido fosfórico, es deseable asegurar la seguridad por adiciones divididas al sistema de reacción para suprimir la generación de calor en la etapa precoz de reacción.

La cantidad de agua en el sistema de reacción afecta al efecto de separación de fases y la eficiencia de la producción, pero generalmente es de 40% o menos en proporciones en masa. Cuando la cantidad de agua excede de 40%, hay la posibilidad de que disminuya la eficiencia de la producción.

La temperatura de reacción del fenol y el aldehído es significativa para intensificar el efecto de separación de fases y generalmente es de 40°C a la temperatura de reflujo, preferiblemente de 80°C a la temperatura de reflujo y, más preferiblemente, es la temperatura de reflujo. Cuando la temperatura de reacción es inferior a 40°C, el tiempo de reacción es muy largo, es difícil disminuir el fenol monómero y los fenoles dímeros y, cuando la relación molar a componer (F/P) está en el intervalo de 0,40 o más y menos de 0,80, es difícil disminuir el fenol monómero. El tiempo de reacción es variable dependiendo de la temperatura de reacción, la cantidad de ácido fosfórico a componer, el contenido de agua en el sistema de reacción o factores similares, pero generalmente está en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 horas. En cuanto al medio de reacción, es adecuada la presión normal, pero la reacción se puede llevar a cabo a presión o a presión reducida para mantener una reacción heterogénea, que es una característica de la invención.

No está claro porqué la resina novolaca se obtiene con buen rendimiento con los contenidos de fenol monómero y fenol dímero y el grado de dispersión (Mw/Mn) controlados de acuerdo con el procedimiento de la invención, pero se supone lo siguiente.

En el sistema de reacción heterogéneo en un estado blanquecino en el que están mezcladas la fase orgánica que tiene el fenol como ingrediente principal y la fase acuosa que tiene el ácido fosfórico y el aldehído como ingredientes principales, el fenol de la fase orgánica se disuelve en la fase acuosa y reacciona con el aldehído en condiciones catalizadores del ácido fosfórico para crecer como un condensado (resina) que no puede coexistir en la fase acuosa y se mueve a la fase orgánica, que tiene capacidad disolvente del condensado, y se suprime o para el ulterior crecimiento del condensado, lo que impide que sea de un peso molecular alto. Así, el procedimiento de la invención aplica una reacción de interfaz de dos fases líquidas que tiene un mecanismo de supresión de la resinificación del fenol en la fase acuosa y que impide que la resina alcance un peso molecular alto en la fase orgánica, de manera que se supone que la resina que tiene controlados los contenidos de fenol monómero y fenol dímero y el grado de dispersión (Mw/Mn) se produce al final de la reacción de condensación, y se mejora considerablemente el rendimiento.

Por tanto, cuando la relación molar (F/P) a componer está en el intervalo de 0,80 o más a 0,93 o menos y la relación molar (F/P) a componer se hace pequeña, queda suprimido el crecimiento del condensado en la fase acuosa. Así, la cantidad del fenol dímero no se reducirá fácilmente y cuando, inversamente, la relación molar sea grande, se promueve que el condensado de la fase acuosa sea de un peso molecular alto, de manera que el contenido de fenol dímero se podrá reducir fácilmente.

Cuando la relación molar (F/P) a componer está en el intervalo de 0,40 o más a menos de 0,80, la relación molar (F/P) a componer está en un intervalo relativamente bajo. En este intervalo, el crecimiento del condensado en la fase acuosa está suprimido, por lo que se consume difícilmente el fenol dímero. Por tanto, considerando que el rendimiento

es alto, se ha desarrollado una característica, la de que el fenol dímero producto final está en una cantidad grande en comparación con la fórmula convencional.

Visto lo anterior se considera que el establecimiento de la relación a componer de las materias primas de la reacción y la cantidad de ácido fosfórico es muy significativo, pero que la cantidad de agua y las temperaturas de reacción esenciales para la separación de fases en relación a lo anterior son también importantes para desarrollar eficientemente el efecto de separación de fases del procedimiento de acuerdo con la invención. Con otras palabras, el procedimiento de acuerdo con la invención puede producir con alto rendimiento la resina novolaca que tiene los contenidos de fenol monómero y fenol dímero y el grado de dispersión (Mw/Mn) controlados ajustando las condiciones de reacción apropiadas de acuerdo con las razones antes señaladas.

Primera resina novolaca

La primera resina novolaca producida por el procedimiento de la invención tiene un contenido total de un fenol monómero y un fenol dímero de 10% o menos, preferiblemente de 5% o menos, de acuerdo con la medición hecha por GPC por el procedimiento de la superficie. Cuando el contenido total del fenol monómero y el fenol dímero es de 10% o menos, se pueden remediar los varios inconvenientes de las resinas convencionales, especialmente los inconvenientes resultantes del fenol dímero.

Y el grado de dispersión (Mw/Mn) del peso molecular ponderal medio y el peso molecular numérico medio (Mn) es de 1,1 a 3,0, preferiblemente de 1,5 a 2,0 de acuerdo con la medición por GPC. Ello indica que, cuanto menor es el valor numérico del grado de dispersión (Mw/Mn), menor es la anchura de la distribución del peso molecular de la resina. Cuando este grado de dispersión es de 1,1 o más, disminuye el contenido de fenol dímero y, cuando es 3,0 o menos, el peso molecular es adecuado para la síntesis de la resina.

Preferiblemente, el peso molecular ponderal medio (Mw) es de 800 a 3700 y más preferiblemente de 900 a 3500. Cuando Mw es 800 o más, el punto de ablandamiento es adecuado sin causar consolidación y, cuando es 3700 o menos, la plasticidad es excelente.

La primera resina novolaca se puede producir con alto rendimiento por el procedimiento de producción de acuerdo con la invención cuando la relación (F/P) a componer es de 0,80 o más a 0,93 o menos.

Segunda resina novolaca

La segunda resina novolaca producida por el procedimiento de la invención tiene un contenido de fenol monómero de 3% o menos, preferiblemente de 1% o menos, y un contenido de fenol dímero de 10% a 75%, preferiblemente de 20% a 60%, según medición por el procedimiento de la superficie por GPC. Cuando el contenido de fenol monómero es de 3% o menos, se puede resolver el problema del ambiente de trabajo y también se pueden resolver varios problemas, resultantes del fenol monómero. Cuando el contenido de fenol dímero es de 10% o más, la resina tiene una plasticidad sobresaliente, y cuando es de 75% o menos, tiene una notable resistencia al calor.

De acuerdo con las mediciones por GPC, el peso molecular ponderal medio (Mw) es de 300 a 1000, preferiblemente de 330 a 900, y el grado de dispersión (Mw/Mn) de peso molecular ponderal medio (Mw) a peso molecular numérico medio (Mn) es de 1,1 a 1,8, preferiblemente de 1,2 a 1,7. Cuando Mw es de 300 o más, la resistencia al calor es sobresaliente y, cuando es de 1000 o menos la plasticidad es sobresaliente. El grado de dispersión (Mw/Mn) se determina con dificultad que es inferior a 1,1, acercándose a monodispersión a la vista de la polimolecularidad inherente a la resina; y cuando es de 1,8 o menos, la plasticidad es sobresaliente.

La segunda resina novolaca se puede producir con alto rendimiento a la relación molar (F/P) a componer de 0,40 o más y menos de 0,80.

Ejemplos

La presente invención se describirá más detalladamente haciendo referencia a ejemplos, pero no se limita a esos ejemplos. Las propiedades de la resinas novolaca producida se midieron por los siguientes procedimientos de ensayo.

(1) Grado de dispersión

Se determinaron el peso molecular ponderal medio (Mw) y el peso molecular numérico medio (Mn) en términos de la calibración estándar con poliestireno por el sistema montado con la serie 8020 de cromatografía de filtración en gel de Tosoh Corporation (columna: G2000H_{XL}+G4000H_{XL}; detector: UV 254 nm; vehículo: tetrahidrofurano 1 ml/min; temperatura de la columna: 38°C) y se calculó un grado de dispersión (Mw/Mn).

ES 2 306 796 T3

(2) *Contenidos (%) de fenol monómero y fenol dímero*

Se midieron las superficies de fenol monómero y fenol dímero en la superficie total de la distribución del peso molecular por un procedimiento de superficies que indica porcentajes.

(3) *Punto de ablandamiento (°C)*

De acuerdo con el procedimiento de Anillo y Bola descrito en JIS-K6910, se usó para medir un aparato de medida automática del tipo anillo y bola ASP-MGK2, fabricado por MEITECH Company Ltd.

Ejemplo 1

En un recipiente de reacción provisto de termómetro, un dispositivo de agitación y un condensador de reflujo, se cargaron 193 g de fenol (P), 142 g de formalina (F) al 37% en masa (F/P = 0,85) y 116 g de ácido fosfórico al 89% en masa (53,4% P). Se agitó para mezclar para tener un estado blanquecino (mezcla bifásica), la mezcla se calentó gradualmente a la temperatura de reflujo (98 a 102°C). A la misma temperatura se llevó a cabo una reacción de condensación durante 6 horas y del condensado producido se recogió una pequeña cantidad de muestra.

Luego se añadió metil isobutil cetona para disolver el condensado mientras que se agitaba para mezclar, se paró la agitación, se pasó el contenido a un matraz separador y se dejó en reposo para que la mezcla se separara en una fase de la solución de metil isobutil cetona (fase de arriba) y una fase de solución acuosa de ácido fosfórico (fase de abajo). Luego se eliminó la fase de la solución de ácido fosfórico, se lavó la solución de metil isobutil cetona con agua varias veces para eliminar el ácido fosfórico, se devolvió el contenido al recipiente de reacción y se eliminó totalmente la metil isobutil cetona por destilación en vacío, obteniéndose 212 g de resina novolaca (rendimiento 110%/P). El rendimiento de la resina novolaca se expresó en porcentaje respecto a la cantidad cargada de fenol (proporciones en masa).

Se midieron las propiedades de la resina novolaca obtenida de acuerdo con los procedimientos de ensayo descritos antes, Los resultados se presentan en la Tabla 1. En la Fig. 1 se presenta un gráfico de GPC de la resina novolaca obtenida.

Ejemplos 2 a 6

De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvieron resinas novolaca que se midieron de la misma manera, excepto que las composiciones eran diferentes y se presentan en la Tabla 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1. En la Tabla 1 "N.D" indica "no detectado".

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 1

Composición (proporciones en masa)						
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Fenol	193	193	193	193	-	-
o-cresol	-	-	-	-	193	-
m-cresol	-	-	-	-	-	193
Formalina al 37% en masa de	142	142	133	150	123	123
Ácido fosfórico al 89% masa	116	155	405	155	116	116
Ácido oxálico	-	-	-	-	-	-
F/P (relación molar)	0,85	0,85	0,825	0,90	0,85	0,85
Cantidad a componer de ácido fosfórico (%/P)	53,4	71,5	187	71,5	53,4	53,4
Propiedades de la resina novolaca						
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Peso molecular numérico medio (Mn)	741	866	656	1153	865	706
Peso molecular ponderal medio (Mw)	1469	1545	961	3487	1328	1238
Grado de dispersión (Mw/Mn)	2,0	1,8	1,5	3,0	1,5	1,7
Fenol monómero (%)	0,3	0,4	0,4	N.D.	N.D.	0,3
Fenol dímero (%)	5,5	4,4	4,0	3,4	7,9	9,0
Punto de ablandamiento (°C)	106	106	98	128	94,2	132
Rendimiento (%/P)	110	106	110	109	107	106

Ejemplos 7 a 11

De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvieron resinas novolaca y se midieron de la misma manera, excepto que las composiciones eran diferentes y se presentan en la Tabla 2. Los resultados se presentan en la Tabla 2. En la Tabla 2 "N.D" indica "no detectado". En las Figs. 2 y 3 se presentan los gráficos de GPC obtenidos en los Ejemplos 7 y 9.

TABLA 2

Composición (proporciones en masa)					
	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Fenol	193	193	193	193	-
o-cresol	-	-	-	-	199
m-cresol	-	-	-	-	-
Formalina al 37% en masa	130	100	83	75	90
Ácido fosfórico al 89% en masa	116	116	116	116	120
Ácido oxálico	-	-	-	-	-
F/P (relación molar)	0,78	0,60	0,50	0,45	0,60
Cantidad a componer de ácido fosfórico (%/P)	53,4	53,4	53,4	53,4	53,4
Propiedades de la resina novolaca					
	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Peso molecular numérico medio (Mn)	566	331	287	355	439
Peso molecular ponderal medio (Mw)	906	417	340	395	539
Grado de dispersión (Mw/Mn)	1,6	1,3	1,2	1,11	1,2
Fenol monómero (%)	0,2	1,2	1,0	N.D.	N.D.
Fenol dímero (%)	12,2	42,4	55,6	68,6	45,4
Punto de ablandamiento (°C)	89,1	50,1	42,1	Líquido a t.a	44,3
Rendimiento (%/P)	109	103	91	84	105

Ejemplos Comparativos 1 a 4

De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvieron resinas novolaca y se midieron de la misma manera, excepto que las composiciones eran diferentes, que se presentan en la Tabla 3. Los resultados se presentan en la Tabla 3. En la Tabla 3 "N.D" indica "no detectado".

TABLA 3

Compuesto (proporciones en masa)				
	Ejemp. Comp 1	Ejemp. Comp 2	Ejemp. Comp 3	Ejemp. Comp 4
Fenol	193	193	193	193
o-cresol	-	-	-	-
m-cresol	-	-	-	-
Formalina al 37% en masa	158	100	142	58
Ácido fosfórico al 89% en masa	116	19	19	116
Ácido oxálico	-	-	-	-
F/P (relación molar)	0,95	0,60	0,85	0,35
Cantidad a componer de ácido fosfórico (%/P)	53,4	8,8	8,8	53,4
Propiedades de la resina novolaca				
	Ejemp. Comp 1	Ejemp. Comp 2	Ejemp. Comp 3	Ejemp. Comp 4
Peso molecular numérico medio (Mn)	1660	517	916	342
Peso molecular ponderal medio (Mw)	28012	765	3345	372
Grado de dispersión (Mw/Mn)	16,9	1,5	3,66	1,09
Fenol monómero (%)	N.D.	N.D.	1,2	N.D.
Fenol dímero (%)	1,5	25,6	11,4	74,2
Punto de ablandamiento (°C)	150	72,3	108,2	Liq. a t. amb.
Rendimiento (%/P)	112	88	96	67

Ejemplo Comparativo 5

En un recipiente de reacción provisto de termómetro, dispositivo de agitación y condensador se cargaron 193 g de fenol (P), 142 g de formalina (F) al 37% en masa (F/P = 0,85) y 0,97 g de ácido oxálico (0,5%/P) y se calentó gradualmente a la temperatura de reflujo (de 98°C a 102°C). A la misma temperatura se realizó durante 6 horas una reacción de condensación y se concentró a presión reducida para obtener 199 g de una resina novolaca (rendimiento 103%/P). Las propiedades de la resina novolaca obtenida se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Ejemplos Comparativos 6 y 7

De la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 5 se obtuvieron resinas novolaca que se midieron de la misma manera, excepto que las composiciones eran diferentes y se presentan en la Tabla 3. Los resultados se presentan en la Tabla 4. Los gráficos de GPC de las resinas novolaca obtenidas se representan en la Fig. 4 y la Fig. 5.

TABLA 4

Composición (proporciones en masa)			
	Ejemp. Comp. 5	Ejemp. Comp. 6	Ejemp. Comp. 7
Fenol	193	193	193
o-cresol	-	-	-
m-cresol	-	-	-
Formalina al 37% en masa	142	130	83
Ácido fosfórico al 89% en masa	-	-	-
Ácido oxálico	0,97	0,97	0,97
F/P (relación molar)	0,85	0,78	0,50
Cantidad a componer de ácido fosfórico (%/P)	-	-	-
Propiedades de la resina novolaca			
	Ejemp. Comp. 5	Ejemp. Comp. 6	Ejemp. Comp. 7
Peso molecular numérico medio (Mn)	837	673	432
Peso molecular ponderal medio (Mw)	4287	2165	651
Grado de dispersión (Mw/Mn)	5,1	3,2	1,5
Fenol monómero (%)	2,5	1,2	0,5
Fenol dímero (%)	9,4	11,2	26,4
Punto de ablandamiento (°C)	115	106,8	68,4
Rendimiento (%/P)	103	97	75

Ejemplo 12

Se disolvieron 100 g de novolaca fenólica (SP610 producida por ASAHI ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.), se disolvió en 5 g la resina novolaca producida en el Ejemplo 9 para mezclar y se añadió 1 g de γ -aminopropiltriethoxisilano para obtener una composición de resina.

Luego se cargaron en una mezcladora de laboratorio de gran velocidad 5000 g de arena fina que se precalentaron a aproximadamente 140-150°C y 75 g de la resina antes descrita y se amasó durante 50 segundos. Al amasado se añadieron totalmente 11,3 g de hexametilentetraamina que previamente se disolvieron en 75 g de agua fría y la sustancia masiva producida se enfrió soplando aire hasta que se rompió en partículas. Luego se añadieron a las partículas 5 g de estearato cálcico y se mezcló durante 15 segundos para obtener una arena revestida con resina (denominada en lo que sigue "RCS"). Las propiedades de la RCS obtenida se midieron por el procedimiento de ensayo siguiente. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

(4) Resistencia a flexión (N/cm^2)

La resistencia a flexión se midió de acuerdo con JIS K-6910 (condiciones de calcinación de la probeta de ensayo: 250°C, 60 segundos).

(5) Cantidad de colofonia producida

Se puso en un tubo de ensayo de vidrio (diámetro interior de 16 mm, longitud de 180 mm) una probeta de ensayo (10 m x 10 mm x 60 mm) para medir la resistencia a flexión y se insertó en la boca del tubo de ensayo lana de vidrio previamente pesada (0,180 mg). Este dispositivo de medida se puso en un horno tubular de calentamiento cuya temperatura interior se mantuvo a 600°C, se trató térmicamente durante 6 minutos y se dejó que se enfriara en reposo a la temperatura normal. Luego se midió la masa de lana de vidrio. Se restó la masa de la lana de vidrio antes del tratamiento térmico de la masa de la lana de vidrio que se había sometido al tratamiento térmico para obtener la cantidad producida de colofonia.

Ejemplos Comparativos 8, 9

Se obtuvieron composiciones de resina y RCS de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se varió la mezcla de las composiciones de resina como se indica en la Tabla 4, efectuándose la medición de la misma manera. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

TABLA 5

Composición de la resina			
Mezcla (proporciones en masa)			
	Ejemplo 12	Ejemp. Comp 8	Ejemp. Comp 9
Novolaca fenólico (SP610)	100	100	100
Resina novolaca del Ejemplo 9	5	-	-
Etílenbisestearamida	-	2	-
γ -aminopropiltriethoxisilano	1	1	1
RCS			
	Ejemplo 12	Ejemp. Comp 8	Ejemp. Comp 9
Mezcla (proporciones en masa)			
Arena fina	100	100	100
Comosición de reina	1,5	1,5	1,5
Hexametilentetraamina	0,225	0,225	0,225
Propiedades			
Resistencia a flexión (N/cm ²)	525	520	400
Cantidad de colofonia producida (mg)	2,9	3,7	3,0

Se puede ver en la Tabla 5 que la segunda resina novolaca es muy útil porque puede suprimir la producción de colofonia y mejorar la resistencia de molde en comparación con un activante tal como etílenbisestearamida que se usa para fines generales como modificador para materiales de moldeo convencionales.

Aplicabilidad industrial

La primera resina novolaca puede mejorar problemas tales como la contaminación del ambiente de trabajo y la degradación de la eficiencia de la producción en el campo de la fotorresistencia porque el contenido de fenol monómero es muy pequeño y el de fenol dímero disminuye considerablemente también en comparación con las resinas convencionales.

El material curado puede mejorar la resistencia al calor, la resistencia mecánica y propiedades similares sin que se degrade la aptitud para conformación, la plasticidad y similares porque desarrolla la misma densidad de reticulación que una resina convencional y sustancialmente la misma viscosidad de una resina convencional de bajo peso molecular.

ES 2 306 796 T3

Por tanto, es útil para, por ejemplo, una resina de base para resinas epoxídicas, un agente de curado para resinas epoxídicas y también como aglutinante inocuo al medio ambiente para selladuras de semiconductores, placas laminares, materiales de colada, materiales de conformación y similares.

5 La segunda resina fenólica novolaca tiene una cantidad muy pequeña de fenol monómero en comparación con una resina convencional, por lo que puede mejorar problemas tales como la contaminación del ambiente de trabajo y la eficiencia de la producción. Además, la distribución del peso molecular es estrecha y la viscosidad en estado fundido es baja, por lo que se usa adecuadamente como, por ejemplo, resina base para resinas epoxídicas y agente de curado para resinas epoxídicas y también como aglutinante para placas laminares, materiales de colada, materiales de conformación, etc.

10 De acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención, se pueden obtener con gran rendimiento las resinas novolaca primera y segunda de la invención y el coste de reducción se puede reducir sustancialmente.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de novolaca fenólica, que comprende:

5 efectuar una reacción heterogénea de un fenol y de 0,40 mol a 0,93 mol de un aldehído por mol del fenol en presencia de 25 partes en masa o más de un ácido fosfórico por 100 partes en masa del fenol.

10 2. El procedimiento de producción de novolaca fenólica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad a componer del aldehído es de 0,80 mol a 0,93 mol por mol del fenol.

15 3. El procedimiento para la producción de novolaca fenólica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad a componer del aldehído es de 0,40 mol o más y de menos de 0,80 mol por mol del fenol.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

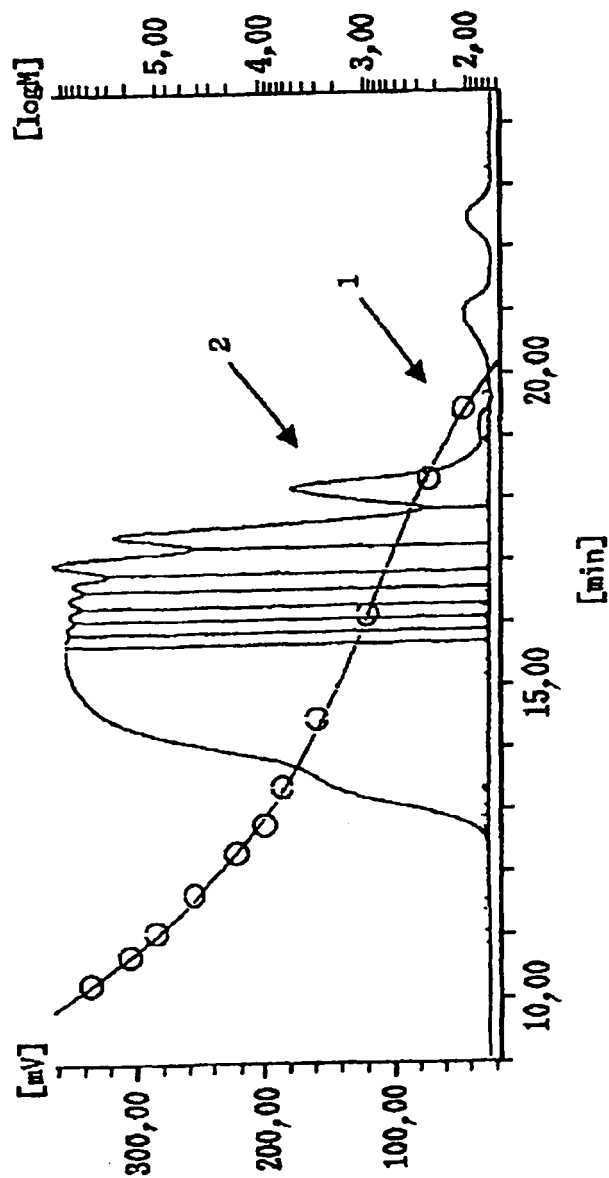


Figura 2

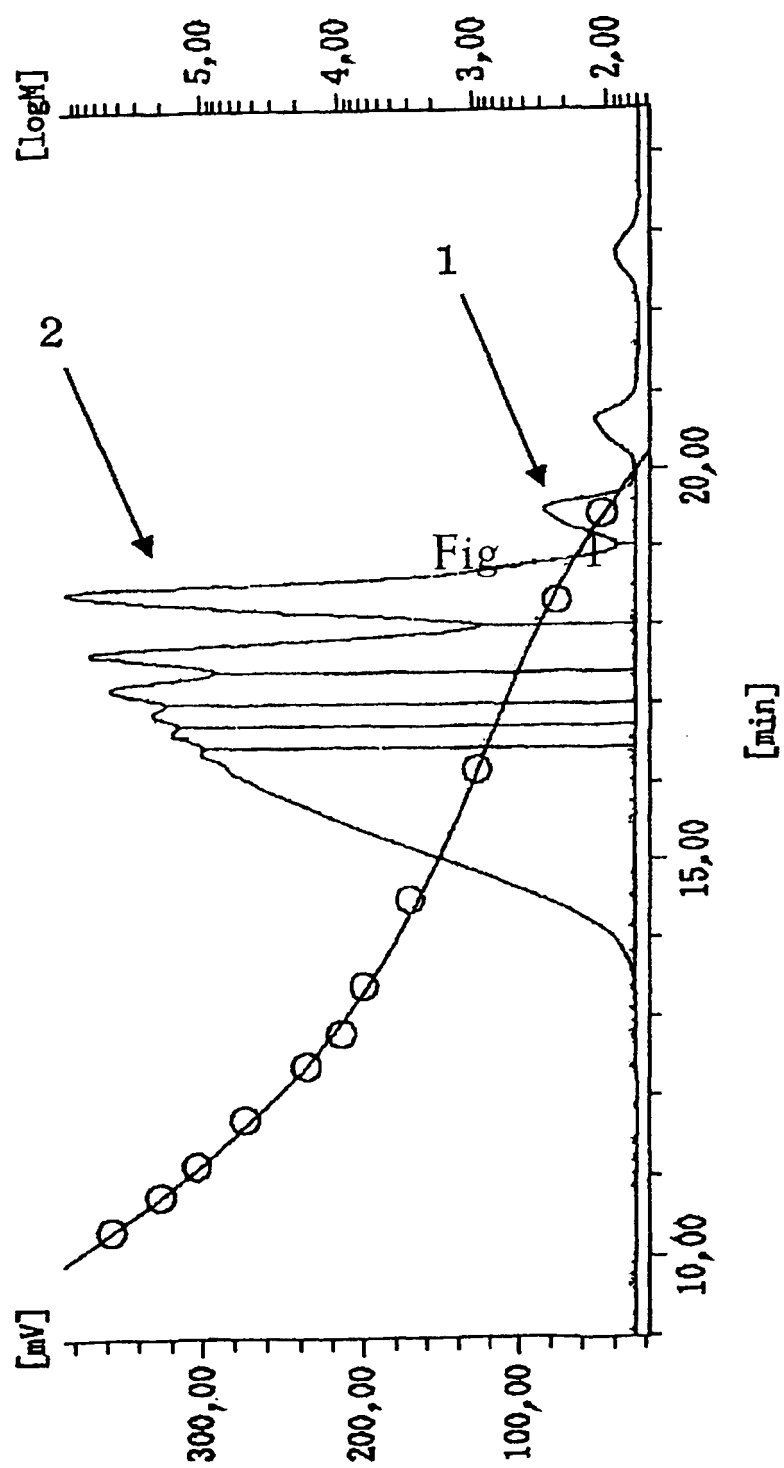


Figura 3

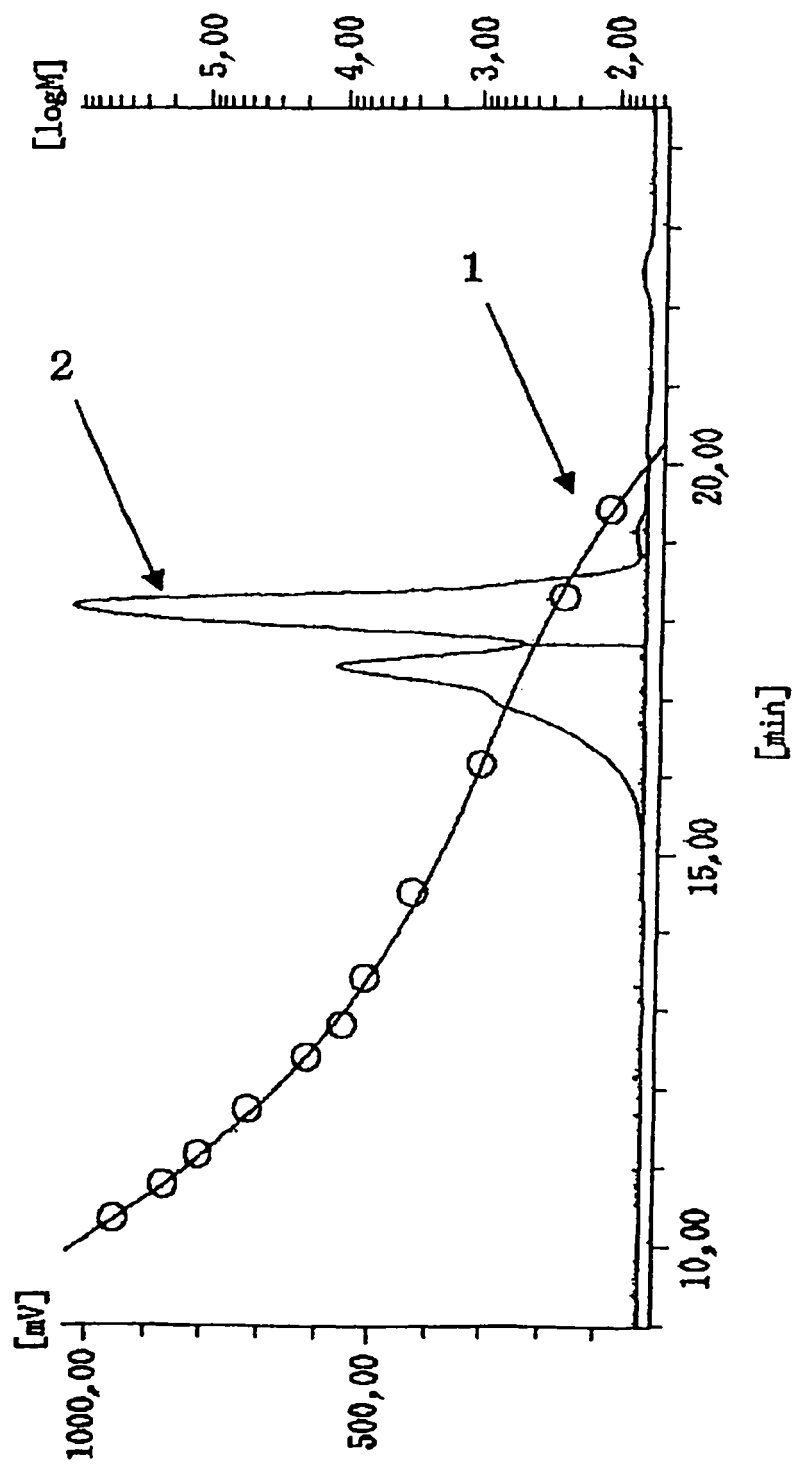


Figura 4

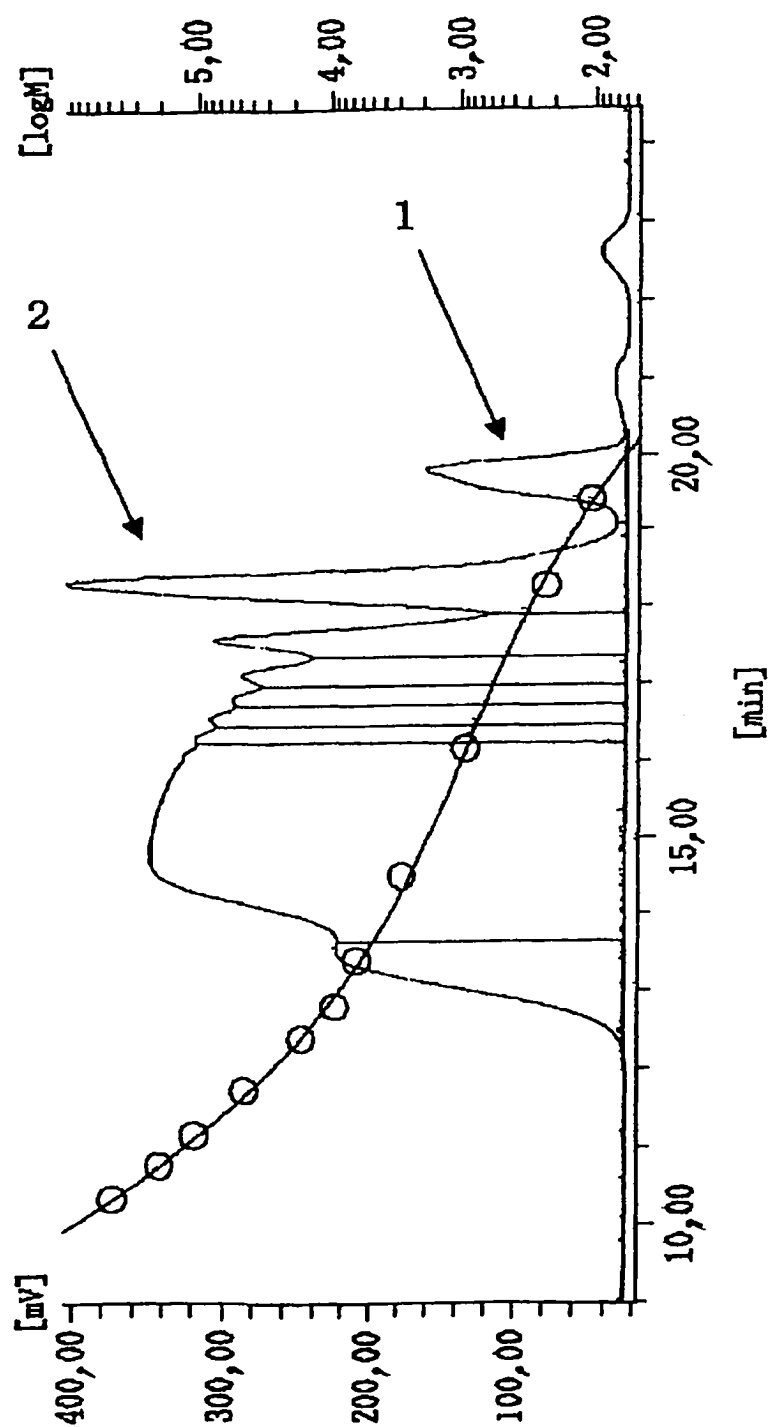


Figura 5

