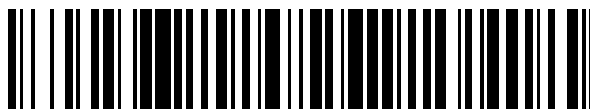


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 168**

51 Int. Cl.:

C08G 8/28 (2006.01)

C08G 8/10 (2006.01)

C08G 14/06 (2006.01)

C09J 161/34 (2006.01)

C09D 161/34 (2006.01)

C08L 61/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2000 E 00103693 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1122268**

54 Título: **Composición de polímero para curar resinas novolac**

30 Prioridad:

04.02.2000 US 498288

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

05.08.2014

73 Titular/es:

**PLASTICS ENGINEERING COMPANY (100.0%)
3518 N. LAKESHORE ROAD
SHEBOYGAN, WI 53083, US**

72 Inventor/es:

**WAITKUS, PHILIP A. y
MORRISON, THEODORE N.**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 483 168 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

Composición de polímero para curar resinas novolac

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

10 [0001] Esta invención se refiere a procesos para curar resinas novolac y para preparar composiciones de novolac curables.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 [0002] Durante algún tiempo, las resinas fenólicas se han usado en aplicaciones tan diversas como composiciones de moldeo, recubrimientos de superficies, adhesivos, resinas de laminado, resinas de fundición y ligantes.

En el campo del moldeo de plásticos, las resinas fenólicas han sido una elección preferida como material para moldeos de precisión que deben funcionar en ambientes hostiles porque las resinas fenólicas reaccionan para formar estructuras reticuladas con excelente estabilidad dimensional, química y térmica a temperatura elevada.

20 [0003] Las resinas fenólicas son resinas termoendurecibles producidas por la condensación de un alcohol aromático con un aldehído donde se produce agua como producto secundario.

Típicamente, el alcohol aromático es fenol y el aldehído es formaldehído, pero se han usado fenoles sustituidos y aldehídos superiores para producir resinas fenólicas con propiedades específicas tales como reactividad y flexibilidad.

25 La variedad de resinas fenólicas disponible es bastante grande ya que se puede variar la proporción de aldehído respecto a alcohol aromático, la temperatura de reacción y el catalizador seleccionado.

[0004] Las resinas fenólicas son de dos grandes tipos: resinas resol (etapa única) y resinas novolac (dos etapas).

Las resinas resol se producen típicamente con un fenol, un exceso molar de formaldehído y un catalizador alcalino.

30 La reacción se controla para crear una resina no reticulada que se cura por calor sin catalizadores adicionales para formar un polímero infusible, insoluble, reticulado y tridimensional.

En cambio, las resinas novolac son típicamente producidas con formaldehído, un exceso molar de fenol y un catalizador ácido.

La reacción produce un polímero termoplástico que se puede derretir pero que no se reticulará aplicando sólo calor.

35 La resina termoplástica novolac resultante puede ser reticulada añadiendo un agente de curado para novolac.

[0005] Se conocen en la técnica varios agentes de curado para resinas novolac, incluyendo formaldehído, paraformaldehído y hexametilentetramina.

El agente de curado más común es la hexametilentetramina, que reacciona al ser calentada para producir amoníaco y resina curada.

40 Estos agentes de curado completan la reacción de reticulación para llevar una resina novolac termoplástica a un estado infusible insoluble.

No obstante, ha sido reconocido en la técnica que cada uno de estos agentes de curado para novolac tiene ciertas desventajas.

45 Por ejemplo, cuando se usa hexametilentetramina o formaldehído para curar una resina novolac, se emiten productos reactivos volátiles durante la reacción de curado.

Específicamente, cuando el agente de curado es hexametilentetramina, el amoníaco evoluciona durante el curado de la resina novolac.

50 Además, los agentes de curado para novolac, como la hexametilentetramina, típicamente requieren temperaturas de curado de hasta 150° C. Las temperaturas de curado se pueden reducir por la adición de ácidos, pero esto introduce frecuentemente otros problemas tales como manchado del troquel, adherencia del troquel y sublimación de ácidos orgánicos a la atmósfera.

[0006] Se han usado también resinas de melamina como agente de curado para resinas novolac (ver, por ejemplo,

55 la patente estadounidense n° 5.648.404). No obstante, hay también desventajas en el uso de resinas de melamina como agente de curado.

Por ejemplo, se ha reconocido que las resinas de melamina típicamente requieren, o bien un catalizador ácido, o bien temperaturas elevadas para curar una resina novolac.

60 También, los agentes de curado de resina de melamina tienden a curar resinas novolac más lentamente que la hexametilentetramina y tienden a producir una extensión menor de curado, y frecuentemente producen formaldehído como reacción secundaria.

[0007] Las resinas resol también han sido usadas como agente de curado para resinas novolac (ver, por ejemplo, la patente estadounidense n° 4.745.024). No obstante, hay inconvenientes significativos con las resinas resol.

65 Primero, las resinas resol tienen un tiempo de conservación limitado que puede restringir seriamente la reactividad del producto después de que una resina resol haya sido almacenada durante un tiempo de tan solo tres meses.

Además, las resinas resol tienen un tiempo de conservación incluso más corto cuando se mezclan con una resina

novolac.

El tiempo de conservación limitado está causado por autocondensación en la resina resol donde los núcleos fenólicos están unidos mediante grupos metileno.

Por consiguiente, los agentes de curado de resina resol pueden no ser adecuados para los fabricantes que deseen comprar agentes resol en grandes cantidades y almacenar esos agentes en el inventario para uso posterior.

Un segundo inconveniente de las resinas resol es que pueden contener niveles significativos de fenol y formaldehído libres que pueden presentar problemas medioambientales para algunos fabricantes.

Específicamente, las resinas resol convencionales contienen típicamente un 4-6 % de fenol libre y pueden contener niveles de formaldehído libre de aproximadamente un 1%. Una última desventaja del uso de resinas resol para curar una resina novolac es que se requiere una cantidad considerablemente grande de resol para conseguir una densidad de reticulación razonable.

Las fórmulas típicas son del 50 % o más de resol.

[0008] Debido a las desventajas reconocidas con los agentes de curado para novolac de formaldehído, hexametilentetramina, resina de melamina y resina resol, ha habido una búsqueda de agentes de curado para resina novolac alternativos.

Un agente de curado para resina novolac alternativo propuesto es un polímero de benzoxazina descrito en la patente estadounidense nº 5.910.521. No obstante, se cree que este polímero podría no presentar una alternativa rentable óptima a los agentes de curado para novolac conocidos.

[0009] La patente estadounidense nº 4.624.984 describe una composición moldeable adecuada para la preparación de carbono vítreo.

Este documento implica el curado de un novolac con un resol.

Sólo se añaden cantidades pequeñas de un compuesto que contiene nitrógeno (hexametilentetramina o amoníaco acuoso) para ayudar en el endurecimiento de un resol.

[0010] La patente estadounidense nº 4.942.217 se ocupa exclusivamente de resinas resol.

En este documento no se menciona ningún proceso para el curado de una resina novolac o para preparación de una composición de novolac curable.

[0011] La patente estadounidense nº 4.157.993 describe composiciones de arena recubierta de resina.

En este contexto, esta patente implica el curado de un novolac con un resol.

No obstante, también según este documento, solo se agregan cantidades muy pequeñas de un compuesto que contiene nitrógeno (hexamina) para ayudar en el endurecimiento de un resol.

[0012] Por lo tanto, hay una continua necesidad de otros agentes de curado para resina novolac alternativos que emitan compuestos volátiles limitados, tales como amoníaco, durante la reacción de curado de novolac, que tengan bajos niveles de fenol libre y formaldehído, que tengan un tiempo de conservación prolongado y que tengan temperaturas más bajas para la activación de curado.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0013] Las necesidades precedentes de la técnica son satisfechas por los procesos con las características de las reivindicaciones independientes 1, 15 y 20. La redacción de estas reivindicaciones es por la presente incorporada en esta descripción mediante referencia.

[0014] Estos procesos son útiles en el curado de una resina novolac a una temperatura más baja que la de los agentes de curado para novolac convencionales y sólo con emisiones limitadas de compuestos volátiles.

Las composiciones de polímeros según la presente invención también retienen la reactividad durante tiempos de almacenamiento prolongados.

[0015] La proporción molar de aldehído con respecto a monómero fenólico en la reacción es al menos aproximadamente 1,0: 1 y preferiblemente es al menos aproximadamente 2,0: 1.

[0016] En una versión preferida de la invención, el aldehído es formaldehído.

[0017] En una versión preferida de la invención el monómero fenólico es seleccionado del grupo que consta de fenol, fenoles sustituidos y mezclas de los mismos, siendo el propio fenol el monómero fenólico preferido.

[0018] El monómero fenólico no reaccionado en una composición polimérica, usado en un proceso según la presente invención se puede ajustar a niveles menores de aproximadamente el 3,0 % en peso.

Preferiblemente, el monómero fenólico no reaccionado en la composición polimérica es inferior a aproximadamente el 1,0 % en peso y, de la forma más preferible, el monómero fenólico no reaccionado en la composición polimérica es inferior al 0,5 % en peso.

Sin pretender estar obligado por la teoría, se cree que al hacer reaccionar un monómero fenólico con un exceso molar de un aldehído y una amina, la amina evita el rápido gelificado de la mezcla reactiva permitiendo de este modo que se

introduzcan niveles más altos de aldehído en la mezcla reactiva.

Los niveles aumentados de aldehído sirven para reducir los niveles de fenol libre.

[0019] Los bajos niveles de monómero fenólico no reaccionado de la composición polimérica pueden ser particularmente beneficiosos para los fabricantes que actualmente usan resoles convencionales para el curado de resinas novolac.

Por ejemplo, es bien conocido que los agentes resol convencionales de curado contienen típicamente un 4-6% de fenol libre y que las emisiones y descargas de fenol son reguladas por determinadas agencias de protección medioambiental. Cuando una resina novolac es curada con un resol, el fenol libre se puede liberar como un gas durante el curado o se puede descargar en el agua procesada en el caso de procesos de moldeo de lodos.

Como resultado, los fabricantes frecuentemente deben usar equipos de control de contaminación para controlar las emisiones y descargas de fenol y cumplir las diferentes regulaciones.

Reemplazando un resol convencional con el agente de curado polimérico usado en un proceso de la presente invención, un fabricante puede ser capaz de cumplir las regulaciones medioambientales sin el uso de equipos de control de contaminación.

No obstante, se debería apreciar que la composición polimérica es también eficaz para el curado de resinas novolac cuando el monómero fenólico no reaccionado en la composición es mayor que aproximadamente el 3,0% en peso.

[0020] El aldehído no reaccionado en una composición polimérica, usado en un proceso según la presente invención se podría ajustar a niveles menores de aproximadamente el 0,1% en peso.

Esto es también particularmente beneficioso en cuanto a que los niveles de formaldehído en muchos productos están sujetos a varias regulaciones medioambientales que incluyen informe de requisitos.

Sustituyendo un resol convencional por el agente de curado polimérico usado en un proceso de la presente invención, un fabricante podría ser capaz de cumplir determinadas regulaciones medioambientales más fácilmente.

Los niveles reducidos de monómero fenólico y formaldehído en el polímero podrían también reducir los olores emitidos por productos moldeados con una composición que incluye una resina novolac y el agente de curado polimérico.

[0021] Además, el polímero usado en un proceso de la invención, a diferencia de los agentes resol convencionales de curado, tiene un tiempo de conservación indefinido tanto en forma pura como cuando se mezcla con resinas novolac.

Los datos experimentales indican que las muestras del polímero permanecerán esencialmente sin cambios durante más de un año.

Sin pretender estar obligado por la teoría, se cree que al hacer reaccionar un monómero fenólico con un exceso molar de un aldehído y una amina, los sitios de reticulación disponibles en el polímero se agotan, produciendo un polímero sustancialmente inactivo.

Un resultado inesperado es que el polímero sustancialmente inactivo que constituye el agente de curado baja la temperatura de curado de una resina novolac en comparación con resinas novolac curadas con otros agentes convencionales de curado para resinas novolac.

Otro resultado inesperado es que la cantidad de agente de curado requerido es inferior a la cantidad de resina resol convencional requerida para un grado similar de curado.

Este es particularmente beneficioso en cuanto a que las resinas resol pueden ser bastante caras debido a los menores tamaños de lote usados en la producción y a los rendimientos más bajos.

[0022] En una aplicación del polímero que constituye el agente de curado usado en un proceso de la presente invención, una cantidad eficaz de polímero se mezcla con una resina novolac sólida o una solución de una resina novolac para reemplazar a los agentes convencionales de curado.

Una cantidad eficaz es la cantidad de la composición de polímero reticulado requerida para producir la extensión deseada de curado.

La composición de novolac curable resultante puede entonces ser curada de manera convencional.

Opcionalmente, la composición de novolac curable preparada con la composición polimérica que constituye el agente de curado podría incluir un agente de curado adicional que proporcione grupos creadores de puentes de metileno, tal como hexametilentetramina.

En esta aplicación, el polímero también actúa como un acelerador de curado y un modificador de flujo.

[0023] En otra aplicación del polímero que constituye el agente de curado usado en un proceso de la presente invención, una cantidad eficaz de polímero se mezcla con una resina novolac sólida o líquida y al menos un rellenanante para producir una composición curable.

Las resinas novolac y los rellenanantes comúnmente usados en composiciones curables son adecuados para ser usados en esta aplicación del polímero.

Ejemplos no limitantes de rellenanantes son fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de grafito, fibras cerámicas, mica, arcillas, talcos, fibras celulósicas tales como harina de madera y fibras de algodón, fibras orgánicas tales como fibras de poliamida aromática, así como tierra, resinas y compuestos fenólicos curados.

[0024] Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor tras considerar la siguiente descripción detallada, dibujos y reivindicaciones anexas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0025]

5 La Figura 1 es un gráfico de calorimetría diferencial de barrido de una resina novolac curada con una composición polimérica; y

La Figura 2 es un gráfico de calorimetría diferencial de barrido de una resina novolac curada con otra composición polimérica.

10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 [0026] Un procedimiento preferido para hacer una composición polimérica del agente de curado para novolac usada en un proceso según la invención implica mezclar un monómero fenólico con una fuente de aldehído y suficiente agua como para mantener la mezcla fluida.

La mezcla es luego enfriada hasta una temperatura segura (típicamente menor de 40°C) y se añade un catalizador neutro o básico a la mezcla.

La temperatura de la mezcla se eleva para hacer reaccionar el monómero fenólico y el aldehído para obtener una resina intermedia.

20 En este punto, se puede añadir un ácido para neutralizar cualquier catalizador básico.

Una amina reactiva se añade luego a la resina intermedia y se hace reaccionar hasta que la amina está suficientemente consumida, se puede luego retirar agua para obtener una viscosidad deseada.

Se pueden añadir también solventes para obtener las propiedades de fluido deseadas.

25 Si se desea un polímero sólido, se retira agua y otros volátiles y la resina fundida se calienta hasta que tiene el punto de fusión deseado.

La resina es entonces enfriada rápidamente.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un recipiente de reacción equipado con un calentador, un mezclador y un condensador de reflujo conectado a una fuente de vacío.

30 Durante la reacción, el calefactor y el vacío son manipulados para que la mezcla reactiva refluya a una temperatura de reacción deseada.

El agua y otros volátiles se pueden retirar por destilación al vacío.

35 [0027] En el procedimiento preferido para hacer la composición polimérica del agente de curado para novolac, los tiempos y temperaturas de reacción pueden variar y son de alguna manera dependientes del catalizador básico seleccionado.

El propósito de preparar la resina intermedia es el de consumir el monómero fenólico y ligar el aldehído para que no se pierda durante la destilación.

La extensión de la reacción es una función del tiempo y la temperatura de reacción.

Se requieren tiempos de reacción más largos para temperaturas de reacción más bajas.

40 Por ejemplo, cuando el monómero fenólico es fenol, el aldehído es formaldehído y el catalizador básico es hidróxido de calcio, las temperaturas y tiempos de reacción típicos pueden variar de 2-6 horas a 70° C hasta 20-60 minutos a 90° C.

[0028] Si se desea una composición polimérica líquida del agente de curado para novolac, la resina intermedia debería tener una extensión de reacción menor.

45 El agua se retira justo hasta que se obtiene la viscosidad deseada.

Típicamente, la viscosidad final está en el rango de 5 poise a 500 poise.

Una composición polimérica líquida del agente de curado para novolac se puede también obtener añadiendo un solvente adecuado a la resina, tal como metanol, etilenglicol o similares.

50 Si se desea una composición polimérica sólida del agente de curado para novolac, la reacción final después de añadir la amina debe darse a una temperatura más alta que el punto de fusión del blanco.

A temperaturas de reacción más altas, el punto de fusión del blanco se alcanzará en menos tiempo.

Para el manejo práctico, el punto de reblandecimiento de una composición polimérica sólida del agente de curado para novolac debería estar por encima de 70° C. Los puntos típicos de reblandecimiento varían de 70° C a 120° C.

55 [0029] En el procedimiento preferido para hacer la composición polimérica que constituye el agente de curado para novolac, el término "monómero fenólico" y el término "aldehído" tienen cada uno significados establecidos de alcance en la técnica de resinas fenólicas y se usan a lo largo de toda esta divulgación y reivindicaciones según sus significados establecidos en la técnica.

60 Así, el "monómero fenólico" puede ser un fenol, un fenol sustituido, una mezcla de fenoles sustituidos o una mezcla de fenol y fenoles sustituidos.

Un monómero fenólico preferido es el propio fenol.

Ejemplos no limitantes de fenoles sustituidos son isómeros del cresol, resorcinol, isómeros del xilenol, cardanol y similares.

De forma similar, el término "aldehído" hace referencia a compuestos orgánicos con el grupo característico: R-CHO.

65 Preferiblemente, el aldehído es formaldehído acuoso o paraformaldehído.

Ejemplos no limitantes de otros aldehídos adecuados incluyen: aldehídos alifáticos, tales como aldehído propiónico,

butiraldehído, acetaldehído y similares; aldehídos aromáticos tales como benzaldehído y similares; aldehídos cíclicos tales como furfural; y mezclas de los mismos.

5 [0030] El catalizador neutro o básico puede ser una base mineral tal como un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo, un óxido de metal alcalino o un óxido de metal alcalinotérreo.
Ejemplos no limitantes incluyen: hidróxido de calcio, óxido de magnesio, hidróxido de bario, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio.
El catalizador básico también puede ser una base orgánica tal como amoníaco, hexametilentetramina y tris(hidroximetil)aminometano.

10 La proporción molar de catalizador básico respecto a monómero fenólico es preferiblemente de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,03:1.

El ácido puede ser cualquier ácido adecuado para la neutralización del catalizador básico.

Ejemplos no limitantes son ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

La amina reactiva puede ser hexametilentetramina, amoníaco o una fuente de amoníaco.

15 [0031] La proporción molar de aldehído total respecto a monómero fenólico total debería ser al menos aproximadamente 1,0:1, pero si se desea menos del 1 % del monómero fenólico no reaccionado en la composición polimérica final del agente de curado para novolac, la proporción molar de aldehído total respecto a monómero fenólico total no debería ser menor de aproximadamente 2:1.

20 Se debería apreciar que la proporción molar de aldehído total respecto a monómero fenólico total se refiere a la cantidad total de monómero fenólico presente antes de una reacción, incluyendo cualquier mezcla de fenoles.

[0032] La proporción molar de amina total respecto a monómero fenólico total controla la reactividad de la composición polimérica final del agente de curado para novolac.

25 Cuando la amina es hexametilentetramina, un aumento medible en la reactividad con una resina novolac, en comparación con la reactividad de un resol estándar con la misma resina novolac, se puede obtener con una proporción molar de amina total respecto a monómero fenólico total de al menos aproximadamente 0,12:1.

Proporciones molares más altas de amina total respecto a monómero fenólico total aumentan la reactividad.

30 A proporciones molares de amina total respecto a monómero fenólico total superiores a aproximadamente 0,25:1, la amina no reaccionada se vuelve detectable pero la reactividad continúa aumentando.

Cuando la amina es amoníaco, las proporciones molares de amina total respecto a monómero fenólico total deben ser cuatro veces mayores que cuando la amina es hexametilentetramina, es decir, al menos cerca de 0,48:1.

35 [0033] Una composición polimérica del agente de curado para novolac usada en un proceso según la invención se puede almacenar separadamente para ser mezclada más tarde con una resina novolac o se puede mezclar en una cantidad eficaz con una resina novolac para formar una composición de novolac curable.

Preferiblemente, la composición de novolac curable incluye aproximadamente desde el 20 % en peso hasta aproximadamente el 98 % en peso de la resina novolac y desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 80 % en peso de la composición polimérica.

40 La composición de novolac curable también puede incluir un agente de curado que proporcione grupos creadores de puentes de metileno, tal como hexametilentetramina.

Preferiblemente, el agente de curado es hexametilentetramina y está presente en la composición de novolac curable en una cantidad inferior a aproximadamente el 26 % en peso de hexametilentetramina.

45 [0034] Una composición polimérica del agente de curado para novolac usada en un proceso según la invención se puede también mezclar con una resina novolac y al menos un rellenannte para formar una composición curable.

Preferiblemente, el rellenannte es seleccionado del grupo que consta de materiales celulósicos, materiales de fibra, materiales refractarios y mezclas de los mismos.

50 Preferiblemente, la composición curable incluye desde aproximadamente el 20 % en peso hasta aproximadamente el 98 % en peso de la resina novolac y desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 80 % en peso de la composición polimérica.

La composición curable también puede incluir un agente de curado que proporcione grupos creadores de puentes de metileno, tal como hexametilentetramina.

55 Preferiblemente, el agente de curado es hexametilentetramina y está presente en la composición curable en una cantidad inferior a aproximadamente el 26 % en peso de hexametilentetramina.

EJEMPLOS

[0035] Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar mejor la invención.

60 Los ejemplos 1 a 13 describen la preparación de un polímero reticulado.

Los ejemplos 1a-11a describen el uso de los polímeros reticulados preparados en los ejemplos 1-11 en el curado de una resina novolac (es decir, el ejemplo 1a describe el uso del polímero preparado en el ejemplo 1 en el curado de una resina novolac, el ejemplo 2a describe el uso del polímero preparado en el ejemplo 2 en el curado de una resina novolac, etc.).

65 El ejemplo 14 describe el curado de una resina novolac que utiliza una mezcla de hexametilentetramina y un polímero reticulado según la invención.

El ejemplo 15 es un ejemplo comparativo que describe el curado de una resina novolac usando hexametilentetramina. Los ejemplos 16 y 16a son ejemplos comparativos que describen el curado de una resina novolac usando un resol sólido convencional.

El ejemplo 17 describe el curado de un polímero reticulado.

5 El ejemplo 18 es un ejemplo comparativo que describe el curado de un resol sólido convencional.

El ejemplo 19 muestra el efecto de la proporción molar de aldehído y amina respecto a monómero fenólico en fenol libre no reaccionado en un polímero.

El ejemplo 20 muestra el efecto de la proporción molar de amina respecto a monómero fenólico en la reactividad de un polímero.

10 El ejemplo 21 muestra el efecto de una mezcla de un agente de curado convencional para novolac y un polímero, en el curado de una resina novolac.

Los ejemplos 22-30 demuestran el uso de un polímero en una composición de moldeo.

El ejemplo 31 demuestra el uso de un polímero en la ligadura de arena de fundición.

El ejemplo 32 demuestra el uso de un polímero en la preparación de un laminado de papel.

15 El ejemplo 33 demuestra el uso de un polímero en la preparación de un laminado de tela.

El ejemplo 34 demuestra el uso de un polímero en la preparación de un laminado de fibra de vidrio.

El ejemplo 35 demuestra el uso de un polímero en la ligadura de materiales de fieltro.

El ejemplo 36 demuestra el uso de un polímero en la preparación de arenas apuntalantes.

Los ejemplos no pretenden limitar la invención de ninguna manera.

20

Ejemplos de la preparación de un polímero reticulado

Ejemplo 1

25 [0036] En un matraz de acero inoxidable para resina de cuatro litros equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo, se colocaron 1200 gramos de fenol (12,75 moles) y 1632 gramos de formaldehído acuoso del 52 % en peso (28,26 moles).

La masa de reacción fue enfriada hasta 43° C y se añadieron 15,0 gramos de cal hidratada (0,202 moles) en un lodo con 30 gramos de agua.

30 La masa de reacción fue calentada hasta 90° C en 17 minutos y mantenida a 90° C durante 25 minutos.

El condensador de reflujo se cambió luego a un receptor fijado a una fuente de vacío.

La masa de reacción fue entonces destilada al vacío hasta 80° C en un vacío absoluto de 4,6 cm. En este punto, se abrió el recipiente de reacción y se añadieron 684 gramos (4,88 moles) de hexametilentetramina en un lodo con 852 gramos de agua, junto con 18,0 gramos (0,0505 moles) de monooleato de glicerol.

35 La presión en la masa de reacción fue luego reducida hasta 9,7 mm de presión absoluta y la masa fue destilada hasta una temperatura final de 95° C, ajustando la potencia y velocidad del agitador para no sobrecargar sus capacidades.

Cuando la potencia en el motor del agitador alcanzó los 110-120 vatios con una selección de velocidad de 5, la resina fue descargada en los moldes en capas de aproximadamente 1,5-2,5 pulgadas de grosor y se dejó enfriar.

40 [0037] La producción resultó ser 2486 gramos.

El punto de fusión era 85° C. Se midió que el fenol no reaccionado era el 0,37 %.

El producto tenía una tasa de reacción máxima medida por DSC a 204° C cuando ésta se medía sola.

45 [0038] Las variables experimentales clave del ejemplo 1 se pueden resumir de la siguiente manera; (1) monómero fenólico = fenol; (2) aldehído = formaldehído; (3) amina = hexametilentetramina; (4) catalizador = cal hidratada (hidróxido de calcio); (5) proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico = 2,22; (6) proporción molar de amina respecto a monómero fenólico = 0,383; (7) temperatura mantenida = 90° C; (8) tiempo mantenido = 25 minutos; (9) temperatura de destilación final = 95° C; y (10) forma del polímero reticulado final = sólido.

50 Ejemplo 2

[0039] En un matraz de acero inoxidable para resina de cuatro litros equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo, se colocaron 1000,0 gramos de fenol (10,625 moles) y 1200 gramos de formaldehído acuoso del 52% en peso (20,782 moles).

55 La masa de reacción fue enfriada hasta 43° C y se añadieron 80,0 gramos de una solución del 25 % de hidróxido de tetrametilamonio en metanol (0,219 moles).

La masa de reacción fue calentada hasta 90° C en 22 minutos y mantenida a 90° C durante 35 minutos.

El condensador de reflujo se cambió luego a un receptor fijado a una fuente de vacío.

60 La masa de reacción fue entonces destilada al vacío hasta 80° C en un vacío absoluto de 4,6 cm. En este punto, se abrió el recipiente de reacción y se añadieron 600 gramos (4,28 moles) de hexametilentetramina en un lodo con 800 gramos de agua, junto con 15,0 gramos (0,0421 moles) de monooleato de glicerol.

La presión en la masa de reacción fue luego reducida hasta 9,7 mm de presión absoluta y la masa fue destilada hasta una temperatura final de 100° C, ajustando la potencia y velocidad del agitador para no sobrecargar sus capacidades.

65 Cuando la potencia en el motor del agitador alcanzó los 110-120 vatios con una selección de velocidad de 5, la resina fue descargada en los moldes en capas de aproximadamente 1,5-2,5 pulgadas de grosor y se dejó enfriar.

[0040] La producción resultó ser 2020 gramos. El punto de fusión era 83° C. Se midió que el fenol no reaccionado era el 0,75 %.

El producto tenía una tasa de reacción máxima medida por DSC a 161° C cuando ésta se medía sola.

[0041] Las variables experimentales clave del ejemplo 2 se pueden resumir de la siguiente manera; (1) monómero fenólico = fenol; (2) aldehído = formaldehído; (3) amina = hexametilentetramina; (4) catalizador = hidróxido de tetrametilamonio; (5) proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico = 1,956; (6) proporción molar de amina respecto a monómero fenólico = 0,403; (7) temperatura mantenida = 90° C; (8) tiempo mantenido = 35 minutos; (9) temperatura de destilación final = 100° C; y (10) forma del polímero reticulado final = sólido.

Ejemplo 3

[0042] En un matraz de acero inoxidable para resina de cuatro litros equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo, se colocaron 1200,0 gramos de fenol (12,75 moles) y 1512 gramos de formaldehído acuoso del 52 % en peso (26,18 moles).

La masa de reacción fue enfriada hasta 43° C y se añadieron 15,0 gramos de cal hidratada (0,202 moles) en un lodo con 30 gramos de agua.

La masa de reacción fue calentada hasta 90° C en 18 minutos y mantenida a esta temperatura durante 38 minutos.

El condensador de reflujo se cambió luego a un receptor fijado a una fuente de vacío.

La masa de reacción fue entonces destilada al vacío hasta 80° C en un vacío absoluto de 4,6 cm. En este punto, se abrió el recipiente de reacción y se añadieron 324 gramos (2,31 moles) de hexametilentetramina seca.

La presión en la masa de reacción fue luego reducida a 9,7 mm y la masa fue destilada hasta una temperatura final de 100° C, ajustando la potencia y velocidad del agitador para no sobrecargar sus capacidades.

Cuando la potencia en el motor del agitador alcanzó los 110-120 vatios con una selección de velocidad de 5, la resina fue descargada en los moldes en capas de aproximadamente 1,5-2,5 pulgadas de grosor y se dejó enfriar.

[0043] La producción resultó ser 2100 gramos. El punto de fusión era 89° C. Se midió que el fenol no reaccionado era el 0,85 %.

El producto tenía una tasa de reacción máxima medida por DSC a 144° C cuando ésta se medía sola.

[0044] Las variables experimentales clave del ejemplo 3 se pueden resumir de la siguiente manera; (1) monómero fenólico = fenol; (2) aldehído = formaldehído; (3) amina = hexametilentetramina; (4) catalizador = cal hidratada (hidróxido de calcio); (5) proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico = 2,05; (6) proporción molar de amina respecto a monómero fenólico = 0,181; (7) temperatura mantenida = 90° C; (8) tiempo mantenido = 38 minutos; (9) temperatura de destilación final = 100° C; y (10) forma del polímero reticulado final = sólido.

Ejemplo 4

[0045] En un matraz de acero inoxidable para resina de cuatro litros equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo, se colocaron 800 gramos de fenol (8,50 moles) y 1488,0 gramos de formaldehído acuoso del 52 % en peso (25,77 moles).

La masa de reacción fue enfriada hasta 43° C y se añadieron 4,8 gramos (0,119 moles) de óxido de magnesio seco, de calidad química.

La masa de reacción fue calentada hasta 75° C en 22 minutos y mantenida a 75 % durante 30 minutos luego enfriada hasta 43 %. En este punto se añadieron 12,0 gramos (0,0336 moles) de monooleato de glicerol seguidos de 864 gramos (7,40 moles) de hidróxido de amonio del 30 %. La masa de reacción fue entonces calentada hasta 70° C y mantenida durante 30 minutos. El condensador de reflujo se cambió luego a un receptor fijado a una fuente de vacío.

La presión en la masa de reacción fue luego reducida hasta 9,7 mm de presión absoluta y la masa fue destilada hasta una temperatura final de 99° C, ajustando la potencia y velocidad del agitador para no sobrecargar sus capacidades.

Cuando la potencia en el motor del agitador alcanzó los 110-120 vatios con una selección de velocidad de 5, la resina fue descargada en los moldes en capas de aproximadamente 1,5-2,5 pulgadas de grosor y se dejó enfriar.

[0046] La producción resultó ser 1357 gramos. El punto de fusión era 77° C. Se midió que el fenol no reaccionado era el 5,4 %.

El producto tenía una tasa de reacción máxima medida por DSC a 158° C cuando ésta se medía sola.

[0047] Las variables experimentales clave del ejemplo 4 se pueden resumir de la siguiente manera; (1) monómero fenólico = fenol; (2) aldehído = formaldehído; (3) amina = amoníaco; (4) catalizador = óxido de magnesio; (5) proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico = 3,03; (6) proporción molar de amina respecto a monómero fenólico = 0,870; (7) temperatura mantenida = 75° C; (8) tiempo mantenido = 30 minutos; (9) temperatura de destilación final = 99° C; y (10) forma del polímero reticulado final = sólido.

Ejemplo 5

[0048] En un matraz de acero inoxidable para resina de cuatro litros equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo, se colocaron 800 gramos de fenol (8,50 moles), 200 gramos de o-cresol (1,85 moles) y

1200 de formaldehído acuoso del 52 % en peso (20,78 moles).

La masa de reacción fue enfriada hasta 44° C y se añadieron 4,8 gramos (0,119 moles) de óxido de magnesio seco, de calidad química.

La masa de reacción fue calentada hasta 90° C en 29 minutos y mantenida a 90° C durante 35 minutos.

5 El condensador de reflujo se cambió luego a un receptor fijado a una fuente de vacío.

El vacío en la masa de reacción fue ajustado a 27 pulgadas y la masa destilada hasta 80° C. En este punto, se añadieron 600 gramos (4,28 moles) de hexametilentetramina en un lodo con 800 gramos de agua, seguidos de 16,0 gramos (0,0449 moles) de monooleato de glicerol.

10 La masa fue luego destilada hasta una temperatura final de 100° C en un vacío de 27 pulgadas, ajustando la potencia y velocidad del agitador para no sobrecargar sus capacidades.

Cuando la potencia en el motor del agitador alcanzó los 110-120 vatios con una selección de velocidad de 5, la resina fue descargada en los moldes en capas de aproximadamente 1,5-2,5 pulgadas de grosor y se dejó enfriar.

[0049] La producción resultó ser 1936 gramos.

15 El punto de fusión era 73° C. Se midió que el fenol no reaccionado era el 0,41 %.

El producto tenía una tasa de reacción máxima medida por DSC a 211° C cuando ésta se medía sola.

[0050] Las variables experimentales clave del ejemplo 5 se pueden resumir de la siguiente manera; (1) monómero fenólico = 80 % fenol / 20 % o-cresol; (2) aldehído = formaldehído; (3) amina = hexametilentetramina; (4) catalizador = cal hidratada (hidróxido de calcio); (5) proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico = 2,01; (6) proporción molar de amina respecto a monómero fenólico = 0,414; (7) temperatura mantenida = 90° C; (8) tiempo mantenido = 35 minutos; (9) temperatura de destilación final = 102° C; y (10) forma del polímero reticulado final = sólido.

Ejemplo 6

25

[0051] En un matraz de acero inoxidable para resina de cuatro litros equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo, se colocaron 1200 gramos fenol (12,75 moles), y 1632 gramos acuoso 52% formaldehído en peso (28,26 moles).

30 La masa de reacción fue enfriada a 44° C y se añadieron 15,0 gramos de cal hidratada seca de calidad química (0,202 moles).

La reacción fue calentada hasta 85° C en 20 minutos y mantenida a esa temperatura durante 35 minutos.

El condensador de reflujo se cambió luego a un receptor fijado a una fuente de vacío.

El vacío en la masa de reacción fue ajustado a 9,7 cm y la masa destilada hasta 85° C. En este punto, se añadieron 450 gramos (3,21 moles) de hexametilentetramina en un lodo con 570 gramos de agua.

35 El condensador se volvió a cambiar a reflujo y la reacción fue calentada hasta 85° C y mantenida durante 20 minutos.

La masa fue entonces destilada hasta una temperatura final de 85° C a 9,7 cm de vacío absoluto.

Agitando enérgicamente, se añadieron lentamente 800 gramos de metanol y la resina fue enfriada.

[0052] La producción resultó ser 2995 gramos.

40 La viscosidad fue de 24 poise.

[0053] Las variables experimentales clave del ejemplo 6 se pueden resumir de la siguiente manera; (1) monómero fenólico = fenol; (2) aldehído = formaldehído; (3) amina = hexametilentetramina; (4) catalizador = cal hidratada (hidróxido de calcio); (5) proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico = 2,22; (6) proporción molar de amina respecto a monómero fenólico = 0,252; (7) temperatura mantenida = 85° C; (8) tiempo mantenido = 35 minutos; y (9) forma del polímero reticulado final = solución del agente de curado sólido en metanol.

45

Ejemplo 7

50 [0054] Un polímero reticulado fue preparado utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con:

(1) Una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,0; y (6) una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico = 0,18.

Ejemplo 8

55

[0055] Un polímero reticulado fue preparado utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con:

(1) Una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,5; y (6) una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico = 0,25.

60

Ejemplo 9

[0056] Un polímero reticulado fue preparado utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con:

65

(1) Una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,2; y (6) una proporción molar de

hexametilentetramina respecto a monómero fenólico = 0,11.

Ejemplo 10

5 [0057] Un polímero reticulado fue preparado utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con:

(1) Una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,2; y (6) una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico = 0,64.

10 Ejemplo 11

[0058] Un polímero reticulado fue preparado utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con:

15 (1) Una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,17; y (6) una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico = 1,19.

Ejemplo 12

20 [0059] Un polímero reticulado fue preparado utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con:

(1) Una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,17; y (6) una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico = 0,64.

Ejemplo 13

25 [0060] Un polímero reticulado fue preparado utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con:

(1) Una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,00; y (6) una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico = 1,44.

30 Ejemplos de curado de resinas novolac con un polímero según la invención

Evaluación

35 [0061] Se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar las temperaturas de curado de las mezclas novolac/agente de curado preparadas en los siguientes ejemplos.

Las temperaturas de curado fueron determinadas mediante DSC en modo sellado en mezclas que contenían una resina novolac y (1) un agente de curado tal y como se prepara en los ejemplos 1-11; (2) un agente de curado tal y como se prepara en el ejemplo 1 y hexametilentetramina; y (3) un agente de curado para comparación tal como hexametilentetramina o un resol.

40 Las pruebas de DSC fueron ejecutadas a una tasa de calentamiento de 10° C por minuto hasta 300° C.

Ejemplo 1a

45 [0062] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 1 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 de Plastics Engineering Company de Sheboygan, Wisconsin, EE.UU., tenía una tasa máxima de reacción, medida mediante DSC, a 142° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 6,7 cal/g.

Además, ninguna hexametilentetramina fue detectada mediante extracción de agua.

50 Ejemplo 2a

[0063] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 2 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía un tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 140° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 6,7 cal/g.

Ejemplo 3a

60 [0064] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 3 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 135° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 2,4 cal/g.

65 Ejemplo 4a

[0065] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 4 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 136° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 7,3 cal/g.

Ejemplo 5a

[0066] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 5 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 134° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 7,4 cal/g.

Ejemplo 6a

[0067] Una mezcla de 11 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 6 y 100 partes en peso de una resina resol líquida disponible comercialmente como Plenco® 11635 de Plastics Engineering Company tenía una velocidad de curado un 30 % más rápida que la resina resol Plenco® 11635 no tratada, y el mismo tiempo de conservación que la resina resol Plenco® 11635 no tratada.

Ejemplo 7a

[0068] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 7 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 136° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 2,35 cal/g.

Ejemplo 8a

[0069] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 8 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 143° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 4,8 cal/g.

Ejemplo comparativo 9a

[0070] Una mezcla de 25 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 9 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía un primer máximo de curado, medido mediante DSC, a 136° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 0,4 cal/g.

Ejemplo 10a

[0071] Una mezcla de 25 partes en peso, del polímero reticulado preparado en el ejemplo 10 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 144° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 8,53 cal/g.

Ejemplo 11a

[0072] Una mezcla de 10 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 11 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 142° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 7,4 cal/g.

Ejemplo 14

Curado de una resina novolac usando hexametilentetramina y el polímero reticulado preparado en el ejemplo 1

[0073] Una mezcla de 12 partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 1, 10 partes en peso de hexametilentetramina y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 146° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 9,21 cal/g y el área de curado total era 19,18 cal/g.

Ejemplo 15

Ejemplo comparativo - curado de una resina novolac usando hexametilentetramina

[0074] Una mezcla de 10 partes en peso de hexametilentetramina y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 150°C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 10,14 cal/g y el área de curado total era 22,68 cal/g.

Ejemplo 16

Ejemplo comparativo - curado de una resina novolac usando un resol convencional

[0075] Una mezcla de 20 partes en peso de una resina resol sólida análoga a la resina resol disponible comercialmente como resina resol Plenco® 12114 de Plastics Engineering Company y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 167° C. El área de curado total era 16,71 cal/g.

Ejemplo 16a

Ejemplo comparativo - curado de una resina novolac usando un resol convencional

[0076] Una mezcla de 52 partes en peso de una resina resol sólida análoga a la resina resol disponible comercialmente como resina resol Plenco® 12114 y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 170° C. El área de curado total era 25,00 cal/g.

[0077] Un resumen de los datos de Calorimetría Diferencial de Barrido obtenidos en los ejemplos 1a-5a, 7a-11a y 14-16a se proporciona a continuación en la tabla 1.

TABLA 1

Resumen de Resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido	
Resina Novolac Curada Con:	Temperatura del Máximo de Curado (° C)
Polímero del Ejemplo 1 (Ej. 1a)	142
Polímero del Ejemplo 2 (Ej. 2a)	140
Polímero del Ejemplo 3 (Ej. 3a)	135
Polímero del Ejemplo 4 (Ej. 4a)	136
Polímero del Ejemplo 5 (Ej. 5a)	134
Polímero del Ejemplo 7 (Ej. 7a) (Fig. 2)	136
Polímero del Ejemplo 8 (Ej. 8a)	143
Polímero del Ejemplo 9 (Ej. Comp. 9a) (Fig. 1)	136
Polímero del Ejemplo 10 (Ej. 10a)	144
Polímero del Ejemplo 11 (Ej. 11a)	142
Hexametilentetramina y Polímero del Ejemplo 1 (Ejemplo 14)	146
Hexametilentetramina (Ejemplo Comparativo 15)	150
Resina Resol (Ejemplo Comparativo 16)	167
Resina Resol (Ejemplo Comparativo 16a)	170

Análisis de los Resultados de DSC del Ejemplo 1a-11a y 14-16a

[0078] A partir de una revisión de los ejemplos 1a-11a y 14-16a, se puede observar que un polímero es beneficioso cuando se emplea como agente de curado para resinas novolac.

Es particularmente beneficioso en cuanto a que el polímero se puede utilizar para reticular una resina novolac sin añadir hexametilentetramina y sin hexametilentetramina detectada mediante extracción de agua.

El polímero acelera el curado de una resina novolac, en comparación con la hexametilentetramina debido a un inicio de curado y un máximo de curado a menor temperatura.

El polímero también acelera el curado de una resina novolac, en comparación con resinas resol convencionales debido a un máximo de curado a menor temperatura.

El polímero también acelera el curado de una resina novolac que ya contiene hexametilentetramina reduciendo las temperaturas del inicio y el máximo de curado.

[0079] Para mostrar los efectos que el nivel de hexametilentetramina en el polímero tiene en la reducción de la temperatura de inicio de curado de una resina novolac, los gráficos de calorimetría diferencial de barrido para los ejemplos 7a y 9a se han incluido como figuras 1 y 2. La figura 1 (un ejemplo comparativo) muestra el curado de una resina novolac que utiliza el polímero del ejemplo 9 (una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,2; y una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico de 0,11); y la figura 2 muestra el curado de una resina novolac que utiliza el polímero del ejemplo 7 (una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico = 2,0; y una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico de 0,18).

Mirando primero la figura 1, se puede observar que un máximo de curado inferior aparece a 135,78°C cuando la proporción molar de amina respecto a monómero fenólico en el polímero es 0,11.

Cuando la proporción molar de amina respecto a monómero fenólico en el polímero se aumenta hasta 0,18 como en la figura 2, el máximo de curado inferior aparecido a 135,8° C se hace mayor.

Ejemplos de Curado de un Polímero

Ejemplo 17

[0080] La temperatura de curado de un polímero reticulado preparado en el ejemplo 11 (que tenía un nivel de fenol libre no reaccionado del 0,2 %) fue evaluada usando DSC y tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 243° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 35,5 cal/g y el área de curado total era 74,05 cal/g.

Ejemplo 18

Ejemplo comparativo - Curado de un Resol Sólido Convencional

[0081] La temperatura de curado de una resina resol sólida análoga a la resina resol disponible comercialmente como resina resol Plenco® 12114 (que tenía un nivel de fenol libre no reaccionado del 6%) fue evaluado usando DSC y tenía una tasa de reacción máxima, medida mediante DSC, a 161° C. El área del máximo de curado de baja temperatura era 18,89 cal/g y el área de curado total era 40,41 cal/g.

Análisis de los Resultados de DSC de los ejemplos 17 y 18

[0082] A partir de una revisión de los ejemplos 17 y 18 se puede observar que un polímero es beneficioso cuando se emplea como un agente de curado para resinas novolac.

Es particularmente beneficioso en cuanto a que el polímero tiene muy poca reactividad con él mismo, sin embargo puede retener alta reactividad con resinas novolac, como se muestra en los ejemplos 1a-11a.

La baja reactividad del polímero con él mismo es mostrada por la altísima temperatura de curado de la resina reticulada pura del ejemplo 17, en comparación con el curado de una resina resol convencional en el ejemplo 18.

Efecto de las proporciones molares de aldehído y amina respecto a fenol no reaccionado en el polímero

Ejemplo 19

[0083] Se realizó una serie de experimentos para determinar el efecto que la proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico y la proporción molar de amina respecto a monómero fenólico tienen en el nivel de fenol libre no reaccionado en un polímero.

Los polímeros reticulados fueron preparados como en los ejemplos 19a-19ddddd utilizando el procedimiento del ejemplo 1 con una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico y una proporción molar de hexametilentetramina (HMTA) respecto a monómero fenólico como las mostradas en la tabla 2. El porcentaje en peso de fenol libre no reaccionado de cada uno de los ejemplos 19a-19ddddd fue entonces medido y se incluye en la tabla 2.

TABLA 2

Fenol no reaccionado en el polímero como función de los niveles de aldehído y amina			
Número de ejemplo	Proporción molar de Formaldehído	Proporción molar de HMTA	Fenol No Reaccionado (%)
19a	2,22	0,25	0,18
19b	2,22	0,14	0,18
19c	2,22	0,25	0,21
19d	2,54	0,11	0,21
19e	2,54	0,38	0,23
19f	2,22	0,38	0,24
19g	2,22	0,25	0,29
19h	2,22	0,25	0,29
19i	2,54	0,11	0,34
19j	2,44	0,30	0,38
19k	2,22	0,08	0,39
19l	2,44	0,30	0,39
19m	2,54	0,38	0,39
19n	2,22	0,11	0,44
19o	2,22	0,25	0,46
19p	2,22	0,25	0,49
19q	2,22	0,0	0,49
19r	2,54	0,25	0,49

ES 2 483 168 T3

19s	2,44	0,30	0,56
19t	2,54	0,25	0,57
19u	2,22	0,11	0,60
19v	1,99	0,25	0,61
19w	2,22	0,38	0,63
19x	1,99	0,25	0,68
19y	1,99	0,25	0,76
19z	2,05	0,18	0,85
19aa	1,89	0,25	0,88
19bb	1,89	0,38	0,89
19cc	1,89	0,38	0,99
19dd	1,77	0,22	1,08
19ee	2,22	0,03	1,10
19ff	1,89	0,38	1,17
19gg	1,89	0,11	1,28
19hh	1,60	0,13	1,34
19ii	1,63	0,22	1,34
19jj	1,89	0,11	1,40
19kk	1,63	0,20	1,80
19ll	1,63	0,20	1,83
19mm	1,63	0,20	1,86
19nn	1,89	0,11	1,87
19oo	1,63	0,20	1,88
19pp	1,50	0,20	1,89
19qq	1,50	0,20	1,90
19rr	1,50	0,20	2,10
19ss	1,50	0,13	2,13
19tt	1,63	0,13	2,16
19uu	1,63	0,13	2,20
19vv	1,63	0,13	2,26
19ww	1,50	0,13	2,27
19xx	1,50	0,13	2,30
19yy	1,50	0,20	2,35
19zz	1,63	0,20	2,41
19aaa	1,50	0,13	2,45
19bbb	1,63	0,10	2,45
19ccc	1,63	0,20	2,45
19ddd	1,63	0,13	2,47
19eee	1,60	0,20	2,52
19fff	1,63	0,13	2,52
19ggg	1,50	0,20	2,55
19hhh	1,50	0,20	2,60
19iii	1,50	0,20	2,63
19jjj	1,50	0,15	2,67
19kkk	1,50	0,20	2,74
19lll	1,50	0,13	2,75
19mmm	1,50	0,13	2,77
19nnn	1,50	0,13	2,82
19ooo	1,50	0,20	2,88
19ppp	1,83	0,07	2,86
19qqq	1,50	0,20	2,90
19rrr	1,63	0,07	3,12
19sss	1,63	0,07	3,14
19ttt	1,50	0,20	3,19
19uuu	1,63	0,07	3,23
19vvv	1,63	0,20	3,35
19www	1,50	0,15	3,38
19xxx	1,63	0,07	3,46
19yyy	1,50	0,13	3,49
19zzz	1,50	0,13	3,50
19aaaa	1,63	0,07	3,76
19bbbb	1,63	0,07	3,96
19cccc	1,45	0,04	5,90

19ddddd	1,45	0,04	6,84
---------	------	------	------

[0084] Análisis de los resultados del ejemplo 19. A partir de una revisión de la tabla 2, se puede observar que la cantidad de monómero fenólico no reaccionado en un polímero se puede controlar ajustando la proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico y la proporción molar de amina respecto a monómero fenólico.

Es aparente que se pueden lograr niveles de fenol libre menores de aproximadamente el 3 % en peso en un polímero.

Efecto de las Proporciones Molares de Amina en la Reactividad del Polímero

Ejemplo 20

[0085] Se realizó una serie de experimentos para determinar el efecto que tiene la proporción molar de amina respecto a monómero fenólico en la reactividad de un polímero.

Los polímeros reticulados fueron preparados como en los ejemplos 20(a)-20(r) usando el procedimiento del ejemplo 1 con una proporción molar de formaldehído respecto a monómero fenólico y una proporción molar de hexametilentetramina (HMTA) respecto a monómero fenólico como las mostradas en la tabla 3. El curado de una mezcla del polímero reticulado preparado en los ejemplos 20(a)- 20(r) y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 fue evaluado mediante DSC para medir el área y la temperatura de curado.

Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

Número de ejemplo	Proporción molar de Formaldehído	Proporción molar de HMTA	Área Principal de Curado (cal/g)	Área Total de Curado (cal/g)	Temperatura Máxima de Curado (°C)
20(a)	2,22	0,38	6,7	22,9	141
20(b)	2,54	0,38	6,3	23,0	142
20(c)	2,54	0,11	0,0	21,9	164
20(d)	2,22	0,38	4,5	18,8	143
20(e)	2,22	0,11	0,4	19,7	164
20(f)	1,89	0,38	5,7	19,8	141
20(g)	2,54	0,25	3,4	23,0	140
20(h)	1,89	0,11	0,8	18,2	136
20(i)	2,38	0,11	0,3	22,1	162
20(j)	1,89	0,38	4,2	17,2	142
20(k)	2,54	0,25	4,6	17,4	143
20(l)	1,89	0,11	0,3	19,6	163
20(m)	2,05	0,18	2,4	22,9	136
20(n)	1,89	0,25	2,4	17,7	141
20(o)	2,54	0,38	5,8	27,8	143
20(p)	2,22	0,25	3,5	16,6	139
20(q)	2,54	0,11	0,0	16,5	164
20(r)	1,89	0,38	5,4	19,8	139

Análisis de los resultados del ejemplo 20

[0086] A partir de una revisión del ejemplo 20, se puede observar que la reactividad de un polímero se puede controlar ajustando la proporción molar de amina respecto a monómero fenólico.

Específicamente, en una proporción molar de amina respecto a monómero fenólico de al menos aproximadamente 0,12:1, un polímero puede utilizarse para curar una resina novolac a una temperatura menor en comparación con los agentes de curado para novolac convencionales.

Efecto de una mezcla del polímero y un agente de curado convencional en el curado de novolac

Ejemplo 21

[0087] Se realizó una serie de experimentos para determinar el efecto que una mezcla de un polímero y un agente de curado convencional tiene en el curado de una resina novolac.

El curado de una mezcla del polímero reticulado preparado en el ejemplo 1, hexametilentetramina, y 100 partes en peso de una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157 fue evaluado mediante DSC para medir el máximo de curado principal en cal/g.

Las partes en peso del polímero reticulado preparado en el ejemplo 1 y las partes en peso de hexametilentetramina usadas en las mezclas de los ejemplos 21(a)-21(k) y el máximo de curado principal medido durante el curado de estas mezclas se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

Máximos de Curado Principales para mezclas del polímero y Agentes de Curado Conocidos			
Número de ejemplo	Partes del Polímero del Ejemplo 1 por cada 100 partes de Resina Novolac	Partes de HTMA por cada 100 partes de Resina Novolac	Máximo de Curado Principal (cal/g)
21(a)	10	10	13,8
21(b)	5	0	3,8
21(c)	20	0	12,2
21(d)	0	5	8,5
21(e)	5	10	14,9
21(f)	20	15	8,8
21(g)	5	20	16,9
21(h)	20	5	14,6
21(i)	0	20	17,5
21(j)	10	5	13,2
21(k)	15	20	18,7

Análisis de los resultados del ejemplo 21

- 5 [0088] De una revisión de la tabla 4, se puede observar que el curado de una resina novolac se puede acelerar usando un agente de curado que incluye un polímero y un agente de curado convencional tal como hexametilentetramina. Además, la cantidad de reticulación en una resina novolac se puede controlar ajustando la cantidad de un polímero y la cantidad de un agente de curado convencional en una mezcla usada como agente de curado para curar la resina novolac.

10 Aplicaciones de un polímero usado en un proceso según la invención

- [0089] La composición de polímero reticulado puede utilizarse para curar resinas novolac y es particularmente útil en los ligantes para el curado de novolac.
- 15 La composición polimérica se puede sustituir por hexametilentetramina como agente de curado/reticulado para resinas novolac.
- La composición polimérica se puede también sustituir por resoles como agente de curado/reticulado para resinas novolac.
- Además, la composición polimérica se puede usar en combinación con hexametilentetramina y/o resoles como
- 20 acelerador de curado y modificador de flujo.

- [0090] Ejemplos no limitantes de aplicaciones incluyen: ligante de fieltro celulósico reciclado usado en la industria de la automoción; ligante de materiales refractarios; ligante de materiales de fibra; ligante de composiciones de moldeo; ligante de productos de fricción tales como pastillas de freno y ligante de arenas de fundición y arenas apuntalantes en el campo del petróleo.

- 25 Los métodos para aplicar y usar agentes de curado convencionales, tales como hexametilentetramina y resinas resol, se pueden usar en la aplicación de la composición de polímero reticulado.

- La composición polimérica se puede suministrar en forma líquida o sólida.
- Aquellos cualificados en la técnica reconocerán que una cantidad eficaz de la composición puede mezclarse con resinas novolac líquidas o secas para reemplazar a los agentes de curado convencionales.

- 30 Una cantidad eficaz es la cantidad de composición de polímero reticulado requerida para producir la extensión deseada de curado.

- Debido a los bajos niveles de fenol libre y formaldehído asociados a la composición de polímero reticulado, los procesos que emplean el agente de curado tienen un impacto medioambiental enormemente disminuido.

- 35 Además, el polímero expande el tiempo de conservación cuando se almacena solo o mezclado con resinas novolac.

- [0091] La composición de polímero reticulado es particularmente beneficiosa en: el curado de resinas novolac que se usan como ligante en una matriz térmicamente aislante, tal como vidrio, cerámica, madera, algodón o fibras sintéticas, donde es deseable una menor temperatura de curado de novolac; las aplicaciones que usan una resina novolac en un lodo acuoso donde un agente de curado tal como hexametilentetramina se pierde a través de disolución e hidrólisis; y el curado de resinas novolac donde se deben controlar las emisiones volátiles, tales como amoníaco.

Uso de un polímero en una composición de moldeo

- 45 [0092] Para demostrar la eficacia de la composición de un polímero reticulado cuando se usa para curar un ligante de novolac usado en una composición de moldeo, las composiciones de moldeo fueron preparadas utilizando: (1) una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157, un rellente y Hexametilentetramina (HMTA) como agente de curado; y (2) una resina novolac sólida análoga a la resina novolac sólida disponible comercialmente como resina novolac Plenco® 13157, un rellente y una
- 50 composición de polímero reticulado como agente de curado.

Las partes en peso de cada uno de los componentes de cada composición de moldeo y las propiedades químicas y

físicas del producto moldeado, después del moldeo y el curado se muestran como ejemplos 22-30 en la tabla 5.

TABLA 5

Productos Moldeados Hechos con Resina Novolac y HTMA o el Polímero Reticulado como Agente de Curado									
Componente	Ejemplos								
	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Novolac	1335 7	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Harina de Madera malla 100	950	0	0	0	0	0	0	0	0
Harina de Madera malla 120	0	950	950	950	950	950	950	950	950
HMTA	250	0	0	0	0	0	0	0	0
HMTA Fina	0	250	0	0	200	0	0	0	0
Polímero del Ejemplo 12a	0	0	250	375	0	0	0	0	0
Polímero del Ejemplo 11a	0	0	0	0	0	250	375	0	0
Polímero del Ejemplo 13a	0	0	0	0	0	0	0	250	375
Después del Moldeo									
Gravedad Específica	1,49	1,49	1,49	1,48	1,49	1,49	1,48	1,51	1,48
Copa Pequeña (seg.)	4	4	8	11	5	7	9	10	9
Copa de Detección (in.)	0,097	0,077	0,647	0,334	0,170	0,503	0,125	0,275	0,132
Brabender Total (mm.)	144	131	64	51	123	61	53	46	55
Brabender Torque Bajo (m*g)	836	865	1572	1942	915	1491	1792	2072	1651
Reducción de Molde	0,006	0,006	0,006	0,005	0,007	0,006	0,004	0,006	0,005
Resistencia a Flexión	90,8	89,3	82,7	85,4	79,2	77,7	84,0	82,5	81,0
Módulo de Flexión	8,478	8,289	9,053	8,840	8,510	8,701	8,834	8,694	8,625
Resistencia al Calor	200	210	210	210	210	210	210	210	210

5 Uso de un polímero en un recubrimiento de arena de fundición

Ejemplo 31

- 10 [0093] Se calentó en un horno a 375°F una porción de 1.000 gramos de arena de sílice de fundición disponible comercialmente como T2380A en Badger Mining de Fairwater, Wisconsin, EE.UU. La arena caliente fue luego transferida a una mezcladora calentada de la marca Hobart KitchenAid donde 30 gramos de una resina convencional de fundición en copos disponible comercialmente como Plenco® 12462 de Plastics Engineering Co., Sheboygan, Wisconsin, fueron añadidos y mezclados hasta que toda la resina se derritió y la arena fue completamente recubierta.
- 15 En este punto, 6 gramos de la solución del ejemplo 6 fueron añadidos, mezclados durante 60 segundos y vertidos sobre una superficie fría para enfriarse.
- Cuando se colocó en el núcleo de un molde a 375° F, se encontró que la resina se curaba en menos de 60 segundos formando un núcleo de arena bien consolidado adecuado para fundición de partes metálicas.

20 Uso de un polímero en un laminado de papel

Ejemplo 32

- 25 [0094] Una porción de 100 gramos de la solución del ejemplo 6 se añadió a 500 gramos de una solución de metanol de un resol fenólico de formaldehído disponible comercialmente como Plenco® 11635 de Plastics Engineering Co., Sheboygan, Wisconsin, para formar una primera mezcla.
- La primera mezcla se utilizó luego para saturar 20 hojas de un papel de estraza disponible comercialmente que fue luego secado durante la noche mediante una corriente de aire y luego secado adicionalmente a 280° F durante aproximadamente 5 minutos para producir un preimpregnado de estraza no adhesivo.
- 30 Diez hojas de éste papel de estraza fueron luego colocadas entre placas de acero pulido y moldeadas bajo una presión total de 500 libras por pulgada cuadrada a 350° F para producir un laminado bien curado.

Uso de un polímero en un laminado de tela

Ejemplo 33

- 35 [0095] Una muestra de 100 gramos de la solución del ejemplo 6 fue diluida con 500 gramos de una solución de metanol de una resina novolac disponible comercialmente como Plenco® 10212 para formar una segunda mezcla.
- La segunda mezcla se usó para tratar 20 hojas de tela de aramida de 12" x 12" de la marca Nomex® que fueron

secadas al aire y luego a 280° F como en el ejemplo anterior.

Estas telas tratadas fueron moldeadas entre placas de acero pulido como en el ejemplo 32 antes, para producir laminados resistentes al calor, esencialmente sin huecos.

5 Uso de un polímero en un laminado de vidrio

Ejemplo 34

[0096] Se usó también una cantidad similar de la primera mezcla del ejemplo 32 para tratar vidrio S tejido 181.

10 El vidrio tratado fue luego secado y moldeado como antes para producir un laminado de vidrio fuerte, esencialmente sin huecos.

[0097] Se usó también una cantidad similar de la primera mezcla del ejemplo 33 para tratar vidrio S tejido 181.

15 El vidrio tratado fue luego secado y moldeado como antes para producir un laminado de vidrio fuerte, esencialmente sin huecos.

Uso de un polímero en un fieltro textil moldeado

Ejemplo 35

20

[0098] Se colocó una muestra de 100 gramos de la composición del ejemplo 1A en un tambor de fibra de 20 galones equipado con una cubierta firmemente ajustada que había sido modificado para aceptar una manguera de aire a alta presión en un extremo y un filtro de tela pegado sobre un agujero de 3" de diámetro en el extremo opuesto.

25 Se colocó entonces en este tambor una muestra de 400 gramos de tela de algodón reciclada fibrada, comúnmente conocida en la industria como fieltro textil o paño, y una muestra de 5 gramos de estearato de zinc.

La tapa fue sustituida y la mezcla alternativamente tambaleada e inyectada con aire a alta presión hasta que el fieltro textil y la composición del ejemplo 1A estuvieron totalmente mezclados.

Esta mezcla fue entonces descargada y extendida manualmente hasta un espesor de aproximadamente 4 pulgadas.

30 Este colchón de 4" de grosor fue colocado en un horno de circulación forzada a 280°F durante 2 minutos, retirado, enfriado y cortado en pre-formas de 12" x 12" x 4" de grosor.

Estas pre-formas fueron moldeadas en muestras de 1", 2" y aproximadamente 1/4" de grosor utilizando una prensa con una temperatura de platina de 375° F. En todos los casos, el fieltro textil moldeado resultó bien ligado y muy firme.

Entre otras cosas, esto demuestra la utilidad de la composición del ejemplo 1A en el moldeado de partes interiores de automoción.

35

Uso de un polímero en la preparación de arena apuntalante

Ejemplo 36

40

[0099] Una muestra de 1000 gramos de arena de sílice especial caracterizada por una distribución del tamaño de las partículas aceptablemente acotada fue calentada a una temperatura de 390° F en un horno de aire hasta que el contenido de humedad estuvo por debajo del 0,5%.

Esta arena caliente fue luego transferida a un bol de mezclas aislado en una mezcladora marca Hobart y se añadió un gramo de un agente de tratamiento superficial de silano, tal como A-1100 disponible comercialmente en Union Carbide, 45 o Z-6020 disponible comercialmente en Dow Corning, y se realizó la mezcla durante 20 segundos.

Luego, se añadieron 20 gramos de una resina disponible comercialmente como Plenco® 12462 de Plastics Engineering Co., Sheboygan, Wisconsin, que está preparada para contener menos del 9,5 % de fenol libre, y se realizó la mezcla hasta que la arena estuvo totalmente recubierta (aproximadamente 30-45 segundos).

50 Luego, 6 gramos de la solución del Ejemplo 6 fueron añadidos, mezclados durante un 1 minuto adicional y vertidos sobre una superficie fría para enfriarse.

[0100] Aunque la presente invención ha sido descrita en considerable detalle con referencia a determinadas realizaciones preferidas, un experto en la técnica apreciará que la presente invención se puede practicar mediante otras realizaciones aparte de las preferidas, que han sido presentadas con el fin de ilustrar y no de limitar.

55 Por lo tanto, el alcance de las reivindicaciones anexas no debería limitarse a la descripción de las realizaciones preferidas contenidas en este documento.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el curado de una resina novolac, el proceso comprende:
 - 5 - mezclar y hacer reaccionar en una solución acuosa un aldehído y un monómero fenólico en una proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico de al menos 1,0:1 para formar una resina intermedia; y
 - hacer reaccionar la resina intermedia con amoníaco como una amina en una proporción molar de amoníaco respecto a monómero fenólico de al menos 0,48:1 o hacer reaccionar la resina intermedia con hexametilentetramina como una amina en una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico de al menos 0,12: 1 para formar
 - 10 una composición polimérica; y
 - añadir la composición polimérica a una resina novolac, y curar la composición resultante.
2. El proceso según la reivindicación 1 donde:
 - 15 la proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico es al menos 2,0:1.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2 donde:
 - 20 el aldehído es formaldehído.
4. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 3 donde:
 - el monómero fenólico es seleccionado del grupo que consta de fenol, fenoles sustituidos y mezclas de los mismos.
5. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 4 donde:
 - 25 el monómero fenólico no reaccionado en la composición polimérica es inferior al 3 % en peso.
6. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 5 donde:
 - 30 el monómero fenólico no reaccionado en la composición polimérica es inferior al 1 % en peso.
7. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 6 donde:
 - 35 el monómero fenólico no reaccionado en la composición polimérica es inferior al 0,5 % en peso.
8. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 7 donde:
 - 40 el aldehído no reaccionado en la composición polimérica es inferior al 0,1 % en peso.
9. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 8 donde:
 - el aldehído y el monómero fenólico reaccionan en presencia de un catalizador neutro o básico.
10. El proceso según la reivindicación 9 donde:
 - 45 la proporción molar de catalizador neutro o básico respecto a monómero fenólico es de 0,01:1 a 0,03:1
11. El proceso según la reivindicación 9 o 10 donde:
 - 50 cualquier catalizador básico se neutraliza con un ácido antes de que la resina intermedia reaccione con la amina.
12. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 11 donde:
 - 55 un solvente orgánico se añade después de que la resina intermedia reaccione con la amina.
13. El proceso según una de las reivindicaciones de 1 a 12 donde:
 - 60 la proporción molar de hexametilentetramina amina respecto a monómero fenólico es de 0,12:1 a 0,25:1.
14. El proceso según una de las reivindicaciones 1 - 13 donde:
 - la composición tiene un punto de reblandecimiento entre 70° C y 120° C.
15. Un proceso para preparar una composición de novolac curable, incluyendo el proceso las etapas de:

- mezclado y reacción en una solución acuosa de un aldehído y un monómero fenólico en una proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico de al menos 1,0:1 para formar una resina intermedia;
 - reacción de la resina intermedia con amoníaco como una amina en una proporción molar de amoníaco respecto a monómero fenólico de al menos 0,48:1 o reacción de la resina intermedia con hexametilentetramina como una amina en una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico de al menos 0,12: 1 para formar una composición polimérica; y
 - mezclado de la composición polimérica con una resina novolac para formar la composición de novolac curable.
16. El proceso según la reivindicación 15 donde el paso de mezclado de la composición polimérica con una resina novolac para formar la composición de novolac curable comprende:
- mezclar del 2 % al 80 % en peso de la composición polimérica con el 20 % hasta, aproximadamente, el 98 % en peso de una resina novolac para formar la composición de novolac curable.
17. El proceso según la reivindicación 15 donde el paso de mezclado de la composición polimérica con una resina novolac para formar la composición de novolac curable comprende:
- mezclar del 2 % al 80 % en peso de la composición polimérica con el 20 % hasta el 98 % en peso de una resina novolac y un agente de curado que proporcione grupos creadores de puentes de metileno para formar la composición de novolac curable.
18. El proceso según la reivindicación 17 donde:
- el agente de curado es hexametilentetramina.
19. El proceso según la reivindicación 15 donde el paso de mezclado de la composición polimérica con una resina novolac para formar la composición de novolac curable comprende:
- mezclar del 2 % al 80 % en peso de la composición polimérica con el 20 % hasta el 98 % en peso de una resina novolac y menos del 26 % en peso de hexametilentetramina para formar la composición de novolac curable.
20. Un proceso para preparar una composición de novolac curable, incluyendo el proceso las etapas de:
- mezclado y reacción en una solución acuosa de un aldehído y un monómero fenólico en una proporción molar de aldehído respecto a monómero fenólico de al menos 1,0:1 para formar una resina intermedia;
 - reacción de la resina intermedia con amoníaco como una amina en una proporción molar de amoníaco respecto a monómero fenólico de al menos 0,48:1 o reacción de la resina intermedia con hexametilentetramina como una amina en una proporción molar de hexametilentetramina respecto a monómero fenólico de al menos 0,12: 1 para formar una composición polimérica; y
 - mezclado de la composición polimérica con una resina novolac y un rellenanante para formar la composición curable.
21. El proceso según la reivindicación 20 donde:
- el rellenanante es seleccionado del grupo que consta de materiales celulósicos, materiales de fibra, materiales refractarios y mezclas de los mismos.
22. El proceso según la reivindicación 20 donde el paso de mezclado de la composición polimérica con una resina novolac y un rellenanante para formar la composición curable comprende:
- mezclar del 2 % al 80 % en peso de la composición polimérica con el 20 % hasta el 98% en peso de una resina novolac y un rellenanante para formar la composición curable.
23. El proceso según la reivindicación 20 donde el paso de mezclado de la composición polimérica con una resina novolac y un rellenanante para formar la composición curable comprende:
- mezclar del 2 % al 80 % en peso de la composición polimérica con el 20 % hasta el 98 % en peso de una resina novolac y un rellenanante y un agente de curado que proporcione grupos creadores de puentes de metileno para formar la composición curable.
24. El proceso según la reivindicación 23 donde:
- el agente de curado es hexametilentetramina.
25. El proceso según la reivindicación 20 donde el paso de mezclado de la composición polimérica con una resina novolac y un rellenanante para formar la composición curable comprende:

- mezclar aproximadamente del 2 % al 80 % en peso de la composición polimérica con el 20% hasta el 98% en peso de una resina novolac y un rellente y menos del 26 % en peso de hexametilentetramina para formar la composición curable.

Figura 1

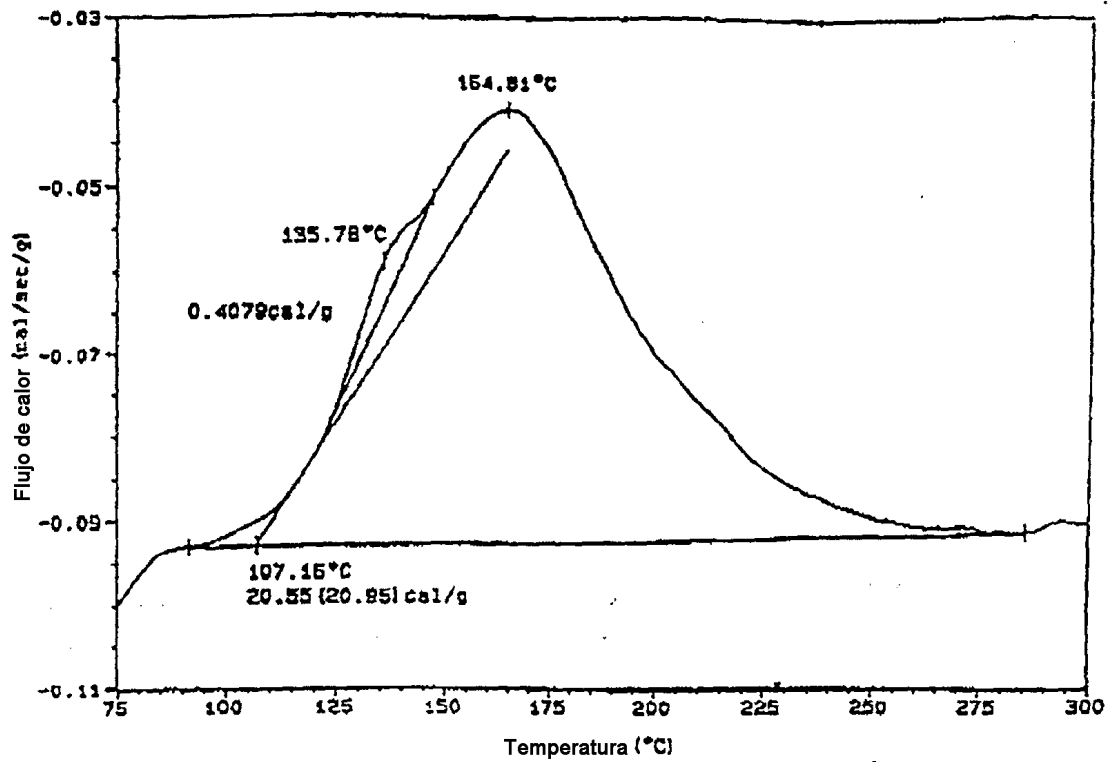


Figura 2

