

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 046**

51 Int. Cl.:

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 8/12 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2020 PCT/US2020/038150**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2020 WO20257293**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2020 E 20826900 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024 EP 3986952**

54 Título: **Sistema epoxi fenólico**

30 Prioridad:
18.06.2019 US 201916445043

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2024

73 Titular/es:
**BAKELITE UK HOLDING LTD. (100.0%)
Bakelite Synthetics, Sully Moors Road, Sully
Penarth CF64 5YU, GB**

72 Inventor/es:
**GOODWIN, KIMBERLY;
VISWANATHAN, GANAPATHY S.;
PEACE, SCOTT;
MAIORANA, ANTHONY y
PATIL, VISHAL**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 988 046 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

Sistema epoxi fenólico

5 DATOS DE LA SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud estadounidense n.º 16/445.043, presentada el 18 de junio de 2019.

10 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a sistemas epoxi fenólicos y a métodos para elaborar estos sistemas.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las resinas fenólicas se usan en una variedad de segmentos de mercado tales como fricción, abrasivos, refractario, materiales compuestos no tejidos y como aglutinantes de madera, entre otros usos. Un problema tradicional al que se enfrentan estas industrias son las emisiones de volátiles producidas durante el curado de la resina fenólica. Estas emisiones pueden provocar huecos y defectos en los artículos finales en los que la resina fenólica es el material aglutinante. Esta es una causa principal de generación de desechos entre los múltiples mercados y por tanto una resina fenólica de bajas emisiones o libre de emisiones es altamente deseable.

Un método actuar para tener en cuenta las emisiones de resinas fenólicas es un "ciclo de golpes", que permite que los volátiles escapen durante el proceso de curado. Los ciclos de golpes conducen a un tiempo de procesamiento aumentado, variaciones de temperatura y defectos en los productos finales. Los sistemas de aglutinante de epoxi-novolaca se conocen ampliamente por sus bajas o ningunas emisiones durante el procesamiento. Sin embargo, los aglutinantes de epoxi-novolaca no han dado como resultado un éxito comercial inmediato y extendido.

Las cuestiones que excluyen el uso de aglutinantes de epoxi-novolaca son el alto coste y las altas temperaturas de curado, tal como aproximadamente mayores de 250°C. Normalmente, los formuladores y los usuarios finales pueden reducir las temperaturas de curado en sistemas de aglutinante de epoxi-novolaca mediante catalizadores de curado de resina epoxi-novolaca convencionales tales como imidazoles. Aunque el uso de 2-metilimidazol reduce la temperatura de curado de los aglutinantes de epoxi-novolaca, puede conducir a un sacrificio de las propiedades de material con respecto al módulo, las temperaturas de transición vítrea y el rendimiento de carbón, entre otros. Adicionalmente, el uso de catalizadores de moléculas pequeñas tal como 2-metilimidazol presenta peligros de lixiviación potenciales en el artículo final a lo largo del tiempo, dado que los catalizadores no toman parte en las reacciones, sino que permanecen en el producto.

Por ejemplo, el documento EP 2 070 984 A1 da a conocer un proceso para elaborar una codispersión acuosa de una resina epoxi y al menos una combinación de resinas novolaca fenólicas (reivindicación 1). Los ejemplos 1-5 de la tabla 1 describen composiciones que comprenden resina epoxi y endurecedores novolaca fenólicos.

Por tanto, hay una necesidad de desarrollar sistemas que puedan combinar lo mejor de las resinas tanto fenólicas como y epoxi sin el uso, o un uso mínimo, de catalizadores externos.

45 SUMARIO DE LA INVENCION

En una realización, se proporciona una composición que comprende un sistema de resina epoxi fenólica que incluye un componente de resina epoxi y una resina de fenol-formaldehído alcoxilada. Un agente de curado opcional puede usarse con el sistema de resina epoxi fenólica.

En otra realización de la presente invención, se da a conocer una composición que comprende un sistema de resina epoxi fenólica que incluye un componente de resina epoxi y un producto de reacción de al menos una resina de fenol-aldehído y un agente de alcoxilación (y un catalizador opcional). Un agente de curado opcional puede usarse con el sistema de resina epoxi fenólica.

En otra realización, el sistema de resina epoxi fenólica se prepara mediante un proceso que comprende, que consiste en o que consiste esencialmente en: hacer reaccionar una resina de fenol-aldehído y un agente de alcoxilación seleccionado del grupo que consiste en un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo y combinaciones de los mismos, opcionalmente en presencia de un catalizador, para formar una resina de fenol-aldehído alcoxilada, y combinar y/o hacer reaccionar la resina de fenol-aldehído alcoxilada con un componente de resina epoxi, opcionalmente en presencia de un agente de curado.

En otra realización, se prepara un producto de reacción mediante un proceso que comprende, que consiste en o que consiste esencialmente en: hacer reaccionar una resina de fenol-aldehído y al menos un agente de alcoxilación, para formar un compuesto de resina de fenol-aldehído alcoxilada, que opcionalmente puede ser en presencia de un

catalizador. El agente de alcoxilación puede ser un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo o combinaciones de los mismos.

5 En otra realización, se proporciona una composición que comprende un sistema de resina epoxi fenólica que incluye un componente de resina epoxi y un producto de reacción de al menos una resina novolaca de fenol-aldehído y un agente de alcoxilación seleccionado del grupo que consiste en un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo y combinaciones de los mismos, y un catalizador opcional. Un agente de curado opcional puede usarse con el sistema de resina epoxi fenólica.

10 En otra realización de la invención, se proporciona un proceso que incluye hacer reaccionar una resina de fenol-aldehído y un agente de alcoxilación seleccionado del grupo que consiste en un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo y combinaciones de los mismos, y un catalizador opcional, para formar una resina de fenol-aldehído alcoxilada y hacer reaccionar la resina de fenol-formaldehído alcoxilada y un componente de resina epoxi, opcionalmente en presencia de un agente de curado.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las realizaciones de la invención se refieren a sistemas epoxi fenólicos, a métodos para elaborar los sistemas epoxi fenólicos y al uso de sistemas epoxi fenólicos en la fabricación de materiales compuestos, recubrimientos líquidos, adhesivos termofusibles, polvos de moldeo, recubrimientos en polvo y combinaciones de los mismos, entre otros.

20

Un sistema epoxi fenólico tal como se describe en el presente documento puede incluir un componente de resina epoxi y una resina de fenol-formaldehído alcoxilada, y un agente de curado opcional. La resina de fenol-formaldehído alcoxilada puede comprender un producto de reacción de al menos una resina de fenol-aldehído y un agente de alcoxilación, y opcionalmente un catalizador. El agente de alcoxilación puede seleccionarse del grupo que consiste en un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo y combinaciones de los mismos.

25

El sistema de resina epoxi fenólica, el producto de reacción o ambos pueden estar libres de un catalizador, libres de un agente de curado o ambos. Cada uno del sistema de resina epoxi fenólica, el producto de reacción de al menos una resina novolaca de fenol-aldehído y un agente de alcoxilación (y opcionalmente un catalizador), el componente de resina epoxi y el agente de curado opcional, puede ser un sólido.

30

En una realización, los sistemas epoxi fenólicos pueden implicar la combinación, el mezclado, la puesta en contacto o la reacción (o uno o más etapas de proceso de combinación, mezclado, puesta en contacto o reacción) de resinas novolaca alcoxiladas, preferiblemente resinas novolaca parcialmente alcoxiladas, con una resina epoxi y un agente de curado opcional.

35

Los métodos de esta combinación, mezclado o puesta en contacto pueden producirse a través de una variedad de procesos tales como trituración en un molino adecuado tal como un molino de martillo o de aire para producir un polvo, en el que los tamaños de partícula pueden oscilar entre 0,1 μm y 1 mm de tamaño. Alternativamente, las composiciones pueden combinarse con el uso de un disolvente adecuado que puede disolver tanto la resina novolaca parcialmente alcoxilada, la resina epoxi como y el agente de curado opcional. La composición a base de disolvente puede secarse entonces por pulverización para producir una sustancia en polvo o puede usarse con el disolvente en aplicaciones de recubrimientos. Se prefiere que las composiciones en esta invención sean polvos, pero también pueden utilizarse como líquidos ya sea en un disolvente, diluyente reactivo o a una temperatura a la que la composición presente un comportamiento de líquido.

40

45

El componente de resina epoxi de la invención puede incluir cualquier resina epoxi sólida adecuada. Las resinas epoxi son aquellos compuestos que contienen al menos un grupo epoxi vecinal. La resina epoxi sólida puede ser saturada o insaturada, no aromática, aromática o heterocíclica y puede estar sustituida. La resina epoxi sólida usada en los procesos y las composiciones descritas en el presente documento pueden incluir una o más resinas epoxi sólidas.

50

Una resina epoxi sólida se define como una resina epoxi con una viscosidad por encima de 7 cP a 25°C con un punto de fusión por encima de 25°C, tal como 50°C o superior. La resina epoxi sólida puede ser también monomérica o polimérica. La resina epoxi sólida puede tener valores de peso por equivalente epoxi (WPE) de aproximadamente 180 a aproximadamente 10.000. El componente de resina epoxi sólido comprende desde aproximadamente el 20 por ciento en peso (% en peso) hasta aproximadamente el 70% en peso, tal como desde aproximadamente el 40% en peso hasta aproximadamente el 60% en peso del sistema de resina epoxi fenólica.

55

60

Como ilustrativas de las resinas epoxi, pueden mencionarse aquellas de resinas de diglicidil éter, tales como aquellas que tienen los valores WPE mencionados anteriormente, preparadas poniendo en contacto un compuesto de hidroxilo, tal como un compuesto de monohidroxi o uno de polihidroxi, con un exceso de epiclorhidrina en condiciones básicas, tal como en un medio de reacción alcalino o en presencia de una base adecuada, tal como un hidróxido de metal alcalino. El compuesto de hidroxi puede ser bisfenol A, bisfenol A bromado, bisfenol F, bisfenol Z, bisfenol G, bisfenol S, resorcinol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y combinaciones de los mismos. Las resinas

65

epoxi preferidas se basan en o se derivan del compuesto de dihidroxi implicado, por ejemplo bisfenol A. Los ejemplos de resinas epoxi sólidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, novolacas glicidilizadas, novolacas glicidilizadas que contienen alquilfenoles, y los productos de reacción de bisfenol A y el diglicidil éter de bisfenol A u otros análogos de bisfenol adecuados tales como bisfenol F, bisfenol G, bisfenol Z y bisfenol S. Para las novolacas glicidilizadas que contienen alquilfenoles, los alquilfenoles pueden ser compuestos fenólicos que tienen dos o más grupos sustituyentes de grupo alquilo, grupo arilo, grupo alqueno o combinaciones de los mismos, por ejemplo, cresoles, xilenol y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilfenoles adecuados incluyen *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, xilenol, nonilfenol, octilfenol, butilfenol, cardanol, cardol, propilfenol, etilfenol, heptilfenol y combinaciones de los mismos.

Adicionalmente, las resinas epoxi adecuadas pueden producirse a través de la epoxidación de enlaces alqueno a través de peroxiácidos para la generación de grupos epóxido y posteriormente resinas epoxi. Las moléculas que contienen alqueno adecuadas pueden ser dialilbisfenol A, dialilbisfenol F, dialilbisfenol Z, dialilbisfenol G, novolacas aliladas de divinilbenceno, meta-isopropilenobenceno, y aceites vegetales insaturados tales como aceite de soja, aceite de ricino y aceite de linaza.

Los peroxiácidos adecuados para la epoxidación pueden derivarse de ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, caprílico, *m*-clorobenzoico y ácido benzoico. La generación del peroxiácido puede producirse a través de oxidación directa con un peróxido tal como peróxido de hidrógeno o a través de rutas biocatalíticas tal como la activación de unos ácidos orgánicos adecuados tales como ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, caprílico, *m*-clorobenzoico y ácido benzoico a través de lipasas y la oxidación adicional a través de peróxido de hidrógeno o la generación de peróxidos a través de enzimas oxidasa tales como glucosa oxidase, citocromo P450s y lacasas.

Diluyentes reactivos para las composiciones epoxi pueden estar también presentes en las composiciones epoxi para disminuir la viscosidad y mejorar las características de manipulación. Los ejemplos de diluyentes reactivos incluyen neopentilglicol-diglicidil éter, butanodiol-diglicidil éter, resorcinol-diglicidil éter, ciclohexano-dimetanol-diglicidil éter y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos comerciales de resinas epoxi sólidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, resinas EPON™ 164, 165, 1001, 1002, 1004, 1007 y 1009, disponibles comercialmente de Hexion Inc., de Columbus, Ohio.

Opcionalmente, el sistema epoxi puede incluir un agente de curado. El agente de curado puede ser una amina, un donador de formaldehído, un compuesto heterocíclico que contiene oxígeno, un imidazol y combinaciones de los mismos. En una realización, la amina incluye aminas terciarias, tales como trietanolamina, tributilamina y combinaciones de las mismas. En una realización, la amina incluye compuestos heterocíclicos tales como hexametilenoctetramina (también conocida como, y denominada en el presente documento, hexamina), oxazolidina y combinaciones de las mismas. Un donador de formaldehído (liberador de formaldehído) es un compuesto químico que libera lentamente formaldehído a medida que se descompone en una composición, y los ejemplos incluyen oxazolidina, paraformaldehído y combinaciones de los mismos. Un ejemplo de un compuesto heterocíclico que contiene oxígeno es trioxano. Los ejemplos del compuesto de imidazol incluyen 2-metilimidazol, imidazol y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de agente de curado adecuado pueden incluir material seleccionado del grupo que consiste en hexametilenoctetramina (hexamina), oxazolidina, paraformaldehído, trioxano, 2-metilimidazol, imidazol, melamina, trietanolamina, tributilamina y combinaciones de los mismos.

El agente de curado puede comprender entre aproximadamente el 0% en peso y aproximadamente el 5% en peso de la cantidad total del sistema de resina epoxi fenólica. Si está presente, el catalizador puede comprender entre aproximadamente el 0,05% en peso y aproximadamente el 5% en peso, tal como desde aproximadamente el 1% en peso hasta aproximadamente el 3% en peso de la cantidad total del sistema de resina epoxi fenólica. El agente de curado puede estar en forma de un polvo y puede combinarse con una resina de fenol-aldehído descrita en el presente documento, combinación que puede ser previa a la puesta en contacto con un componente de resina epoxi.

Las resinas de fenol-aldehído, incluyendo resinas de fenol-aldehído modificadas, pueden usarse en el producto de reacción del sistema epoxi descrito en el presente documento. El componente de resinas de fenol-aldehído comprende desde aproximadamente el 30 por ciento en peso (% en peso) hasta aproximadamente el 80% en peso, tal como desde aproximadamente el 40% en peso hasta aproximadamente el 60% en peso del sistema de resina epoxi fenólica.

Para mayor claridad en la descripción de la invención para un experto en la técnica, se usará una resina de fenol-formaldehído en la siguiente descripción, sin embargo, el uso de la resina de fenol-formaldehído como realización preferida no pretende limitar el alcance de la invención.

La resina de fenol-formaldehído puede estar también en forma de resinas novolaca y resol. Para formar las resinas de fenol-formaldehído descritas en el presente documento, se forman novolacas cuando se preparan usando un catalizador ácido y resinas resol cuando se preparan usando un catalizador básico. Los ejemplos de catalizador ácido adecuado incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido sulfónico, ácidos

5 sulfamido, ácidos haloacéticos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de catalizadores básicos adecuados incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de bario, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, aminas orgánicas, amoníaco acuoso, carbonato de sodio, sulfito de sodio y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, en una realización, un catalizador ácido usado para preparar las resinas de fenol-formaldehído de la solicitud puede ser ácido p-toluenosulfónico o ácido dodecilsulfónico.

10 Además, con la reacción de monómeros de fenol con aldehídos para preparar resinas de fenol-formaldehído, la relación molar de los reactantes usados en la reacción pueden, en algunas realizaciones, determinar la estructura molecular y las propiedades físicas de la resina. Cuando sea deseable preparar una resina tipo novolaca, una relación molar de aldehído:fenol de entre 0,1:1 y 1:1, tal como de 0,35:1 a 0,95:1, por ejemplo desde 0,7:1 hasta 0,85:1 con un catalizador ácido formará resinas novolaca, que son de carácter termoplástico. Una relación de aldehído:fenol superior, por ejemplo, más de 1:1 a 4:1, con un catalizador básico formará resinas resol, que están caracterizadas por su capacidad para endurecerse térmicamente a temperaturas elevadas. En un ejemplo, un fenol y un formaldehído se hacen reaccionar en condiciones tales que el exceso molar de fenol sea siempre mayor que el de formaldehído en presencia de un catalizador adecuado. Un ejemplo de una relación molar de formaldehído con respecto a fenol es cualquiera desde 0,1 hasta 0,95.

20 Los ejemplos comerciales de fenol-aldehído adecuado, pero no se limitan a, Bakelite® PF 6065, Bakelite® 01109, Bakelite® 0970K01, Bakelite® 0744, Durite™ PD-427, Durite™ PD-6564, Durite™ SD-1731, que están disponibles comercialmente de Hexion Inc., de Columbus, Ohio.

25 Las resinas de fenol-aldehído pueden hacerse reaccionar con al menos un agente de alcoxilación para formar la resina de fenol-aldehído alcoxilada. El agente de alcoxilación puede ser óxido de alquileo, carbonato de alquileo o una combinación de los mismos. La resina de resinas de fenol-aldehído puede ser una resina de fenol-formaldehído novolaca.

30 Para una reacción de este tipo, las resinas de fenol-aldehído pueden comprender desde aproximadamente el 59% en peso hasta aproximadamente el 90% en peso, tal como desde aproximadamente el 70% en peso hasta aproximadamente el 80% en peso de los componentes de reacción, y el agente de alcoxilación puede comprender desde aproximadamente el 10% en peso hasta aproximadamente el 41% en peso, tal como desde aproximadamente el 20% en peso hasta aproximadamente el 30% en peso de los componentes de reacción. En una realización preferida, el agente de alcoxilación está presente en una cantidad para proporcionar hasta el 100% de alcoxilación, tal como desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 50% de alcoxilación de la resina de fenol-aldehído.

35 Opcionalmente, la reacción de alcoxilación puede ser en presencia de un catalizador. El catalizador de alcoxilación puede comprender entre el 0% en peso y el 5% en peso de la cantidad total de la resina de fenol-aldehído y los componentes de agente de alcoxilación. Si está presente, el catalizador puede comprender entre el 0,1% en peso y el 5% en peso de la cantidad total de la resina de fenol-aldehído y los componentes de agente de alcoxilación.

40 El agente de alcoxilación puede ser óxido de alquileo, carbonato de alquileo o una combinación de los mismos.

45 Los óxidos de alquileo adecuados pueden comprender óxidos de alquileo alifáticos lineales, óxidos de alquileo alifáticos ramificados, óxidos de alquileo alifáticos cíclicos, óxidos de alquileo aromáticos, óxidos de alquileo alquilaromáticos, óxidos de alquileo con éteres (conocidos comúnmente como glicidil éteres) y óxidos de alquileo con ésteres (conocidos comúnmente como ésteres glicidílicos).

50 Los ejemplos de óxidos de alquileo adecuados pueden ser uno o más óxidos de alquileo seleccionados del grupo que comprende óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, óxido de estireno, epíclorhidrina, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de ciclohexano, 2,3-epoxihexano, alil glicidil éter, metil glicidil éter, sulfuro de butilglicidilo, glicidilmetilsulfona, metacrilato de glicidilo, ftalato de glicidilalilo y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos de alquileo preferidos incluyen compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y combinaciones de los mismos.

55 Los carbonatos de alquileo adecuados pueden comprender carbonatos de alquileo alifáticos lineales, carbonatos de alquileo alifáticos ramificados, carbonatos de alquileo aromáticos, carbonatos de alquileo alquilaromáticos, hidróxido-carbonatos de alquileo, carbonatos de vinilo, carbonatos acrílicos y éster-carbonatos. Los ejemplos de carbonatos de alquileo preferidos pueden incluir uno o más carbonato de alquileo seleccionado del grupo que comprende carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de glicerol, carbonato de estireno, carbonato de 1-cloro-propileno, carbonato de isobutileno, carbonato de ciclohexeno, carbonato de alilo, metacrilato-carbonato, carbonato de vinilo, ftalato-carbonato de alilo y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de carbonatos de alquileo preferidos incluyen compuestos seleccionados del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno y combinaciones de los mismos.

65 El carbonato de alquileo adecuado puede prepararse a partir de compuestos de mono-epóxido adecuados tales como óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, óxido de estireno, epíclorhidrina, óxido de butileno, óxido de

isobutileno, óxido de ciclohexano, 2,3-epoxihexano, alil glicidil éter, metil glicidil éter, sulfuro de butilglicidilo, glicidilmetilsulfona, metacrilato de glicidilo, ftalato de glicidilalilo.

5 Una resina (novolaca) de fenol-aldehído alcoxilada, tal como una novolaca parcialmente alcoxilada, se produce produciendo en primer lugar una resina novolaca tal como se describe en el presente documento y exponiéndola a un proceso de alcoxilación tal como sigue.

10 Una vez que se ha formado una resina novolaca, puede añadirse un catalizador adecuado a la novolaca a una temperatura elevada con el fin de tener un líquido novolaca de flujo libre y promover la reacción entre la novolaca y un agente de alcoxilación adecuado. La temperatura de reacción puede ser cualquiera desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 270°C con un intervalo preferido de desde aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 175°C y un intervalo más preferido de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 165°C. Los ejemplos de una temperatura elevada a la que todos los componentes son líquidos podrían oscilar en cualquier punto desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 150°C con un intervalo preferido de desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 110°C y un intervalo más preferido de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 90°C.

20 Con el fin de producir una novolaca parcialmente alcoxilada debería haber un exceso de sitios reactivos en comparación con el agente de alcoxilación. Las condiciones de reacción pueden incluir también una presión de reacción en el intervalo de desde aproximadamente 0,01 bar hasta aproximadamente 100 bar. Cualquiera y todas las presiones dentro del intervalo de desde 0,01 bar hasta 100 bar están incluidas en el presente documento y dadas a conocer en el presente documento; por ejemplo, la presión de reacción puede ser de desde aproximadamente 0,1 bar hasta aproximadamente 50 bar, desde aproximadamente 0,5 bar hasta aproximadamente 20 bar o desde aproximadamente 1 bar hasta aproximadamente 10 bar.

25 Una concentración preferida de agente de alcoxilación:sitio reactivo es cualquiera de desde 0,1:1 hasta 0,9:1.

Los componentes pueden añadirse juntos de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, la reacción puede tener lugar en un sistema de lotes, un sistema continuo, un sistema de lotes parciales o un sistema semicontinuo.

30 El proceso de alcoxilación de la invención puede realizarse en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son aquellos que disuelven los reactantes y el producto y son en sí mismos inertes en el proceso. Tras la reacción, tales disolventes pueden retirarse de la mezcla de reacción a través de un proceso de destilación. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, metilisobutilcetona, metiletilcetona, metilamilcetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de propilo, acetato de metilo, acetona, n-metilpirrolidona, n-butanol, etanol, metanol, propanol, alcohol alílico, tolueno y combinaciones de los mismos.

40 En otras realizaciones, la alcoxilación de la resina de fenol-aldehído puede llevarse a cabo en presencia de diluyentes reactivos. Los ejemplos de diluyentes reactivos que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, alcohol furfúrico, resoles, epóxidos monofuncionales tales como el glicidil éter de fenol, glicidil éter de o-cresol, glicidil éter de p-cresol, glicidil éter de m-cresol, ésteres glicidílicos de ácidos alifáticos y combinaciones de los mismos. Los agentes de alcoxilación pueden hacerse reaccionar con tanto el diluyente reactivo como la resina de fenol-aldehído para dar materiales líquidos de diversas viscosidades.

45 Opcionalmente, la reacción entre la resina de fenol-aldehído y el agente de alcoxilación puede tener lugar en presencia de un catalizador de alcoxilación. Los catalizadores de alcoxilación adecuados incluyen hidróxidos de metal, carbonatos de metal, fosfatos de metal, aminas terciarias, fosfinas, bases de metal de transición, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de catalizadores que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, litio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, fosfato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de litio, acetato de cinc, acetato de magnesio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de ácidos orgánicos incluyen ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido salicílico, ácido benzoico, ácido adípico o ácido p-toluenosulfónico; y los ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos. Los ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos pueden usarse también para neutralizar la mezcla de reacción.

60 La fabricación de la resina de fenol-aldehído y la formación de la resina de fenol-aldehído alcoxilada pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o diferentes reactores. La fabricación de la resina de fenol-aldehído y/o la formación de la resina de fenol-aldehído alcoxilada pueden llevarse a cabo en un proceso y/o reactor continuo, semicontinuo, de semicontinuo a por lotes o de tipo por lotes.

65 Las composiciones descritas en el presente documento pueden combinarse con el uso de un disolvente adecuado que pueda disolver tanto la resina novolaca parcialmente alcoxilada, la resina epoxi como el agente de curado opcional. La composición a base de disolvente puede secarse entonces por pulverización para producir una

substancia en polvo o puede usarse con el disolvente en aplicaciones de recubrimientos. Se prefiere que las composiciones en esta invención sean polvos, pero también pueden utilizarse como líquidos ya sea en un disolvente, diluyente reactivo o a una temperatura a la que la composición presenta un comportamiento de líquido.

5 La resina epoxi sólida se combina con resina novolaca alcoxilada sólida mediante mezclado por medio de trituración, combinación o una combinación de las mismas, o integrando mecánicamente de otro modo los dos sólidos para dar un único polvo.

10 En un ejemplo de un procedimiento de trituración y combinación incluye una resina triturada en un triturador hasta un tamaño de partícula específico y puede triturarse opcionalmente con un catalizador, tal como un catalizador de hexamina o un catalizador ácido, un sistema de resina, tal como un sistema epoxi, o con materiales de carga. A continuación, el material triturado, con un catalizador, tal como un catalizador de hexamina o un catalizador ácido, un sistema de resina, tal como un sistema epoxi, o con materiales de carga, se proporciona a un mezclador y se forma una combinación homogénea.

15 En una realización, una resina alcoxilada tal como se describe en el presente documento (con o sin una resina o sistema epoxi y cualquier otro aditivo deseado tal como se describe en el presente documento), se cargan en un triturador o molino de laboratorio, y se trituran conjuntamente hasta que se produce un polvo en el que más del 95% del polvo pasaba a través de una tamiz de 200 de malla (aberturas de tamiz de aproximadamente 74 μm o 0,0029 pulgadas). A continuación, el material triturado se transfiere a un mezclador, tal como un tarro de mezclado. Cualquier aditivo químico deseado adicional puede añadirse al mezclador. La combinación se realiza y continúa, a intervalos con agitación del mezclador para liberar las acumulaciones en los lados del mezclador, hasta que la cantidad deseada de combinación está completa. Los procesos pueden realizarse en condiciones atmosféricas y a temperatura ambiente.

25 La composición epoxi fenólica sólida tal como se describe en el presente documento puede añadirse a otros componentes, tales como aquellos usados para zapatas de freno, zapatas de freno, revestimientos de freno de tambor, ladrillos refractarios, ruedas abrasivas pegadas, aislamiento acústico, pudiendo variar las composiciones en la aplicación y pudiendo incluir: fibras inorgánicas, fibras orgánicas, cargas inorgánicas, cargas orgánicas, metales, lubricantes, cauchos, minerales, grafito, resinas y granos abrasivos.

35 El prensado y el moldeo se realizan o bien con o bien sin la adición de calor. En una realización, para obtener un artículo final que presente propiedades adecuadas, la resina epoxi fenólica puede curarse durante un prensado en caliente y durante un ciclo de cocción en un horno con temperaturas de desde 70°C hasta 350°C, siendo un intervalo preferible de desde 90°C hasta 200°C. La rampa de temperatura y los tiempos de retención dependen en gran medida de la conducción térmica a través del artículo final y son una función del tamaño y de la composición final del artículo.

40 Las composiciones sólidas de esta invención se prefieren y está previsto utilizarlas como aglutinante para materiales compuestos no tejidos tales como zapatas de freno, revestimientos de freno de tambor, ladrillos refractarios, ruedas abrasivas pegadas, aislamiento acústico.

45 Las composiciones líquidas de esta invención podrían utilizarse para recubrimientos protectores, saturación de papel para filtración, saturación de papel para construcción de laminados, aglutinante en abrasivos recubiertos y aislamiento con lana mineral.

50 Los abrasivos pegados o el aglutinante en abrasivos recubiertos pueden elaborarse en una realización, mezclando previamente un agente humectante (resina líquida y/o alcohol furfúrico) con un grano abrasivo durante un periodo de tiempo y una consistencia que sea satisfactoria para cobertura de grano completa. Se usa una cantidad mínima de resina líquida para conseguir la consistencia de mezcla deseada final. El pegamento se mezcla entre sí y consiste en la novolaca - epoxi etoxilada y cargas tales como: carbonato de calcio, fluoroborato de potasio, óxido de magnesio, sulfuros de hierro (piritas), óxido de hierro, sulfato de potasio, cloruro de potasio, sulfato de cinc, sulfuro de cinc, criolita, feldespato, silicatos, trisulfuro de antimonio, etc. Las dos mezclas anteriores se combinan en un mezclador de tipo Eirich durante un periodo de tiempo que sea satisfactoria para un mezclado completo. Pueden usarse periodos de reposo para permitir la deposición de polvo fino. Se usan pequeñas cantidades de aceite, tal como aceite de ricino o aceite mineral, para reducir la formación de polvo fino. Se permite que la mezcla envejezca de manera abierta en condiciones ambientales durante un periodo de tiempo para conseguir la consistencia de mezcla deseada. La mezcla abrasiva se prensa en condiciones o bien calientes o bien ambientales. La pieza resultante normalmente se cura en un horno a temperaturas de >100°C hasta 210°C usando un ciclo de curado de rampa lenta que puede variar entre 12 y 48 h y varía dependiendo del tamaño de la pieza. Se permite que la pieza se enfríe y pueden aplicarse etiquetas.

65 Los materiales compuestos de fracción pueden elaborarse en una realización añadiendo a un mezclado dos o más compuestos que incluyen aglutinantes (refuerzo novolaca etoxilado, resinas fenólicas, caucho), fibras (basalto, vidrio, cerámica, wolastonita, aramida, brea, PAN, lana de acero), cargas (baritinas, óxidos de metal, caolín, carbonato de calcio, negro de carbón, coque, grafito, "polvos finos de fricción" reciclados), metales (cobre, hierro,

latón) y lubricantes (sulfuro de antimonio, sulfuro de molibdeno, grafito). La combinación puede realizarse en un mezclador intensivo o un dispositivo de mezclado de amasado. La mezcla se pesa y se transfiere a moldes. La pieza de material compuesto de fricción se conforma moldeando a calor y presión. La pieza se extrae del molde y se cura en un horno a temperaturas de >100°C hasta 210°C, y entonces se permite que se enfríe. Tras el enfriamiento, la pieza puede mecanizarse entonces a la especificación usando herramientas de trituración y de corte.

Los materiales compuestos refractarios (ladrillos) pueden elaborarse en una realización añadiendo a un mezclador un aglutinante (novolaca-epoxi etoxilada, novolaca-hexa, resol), grafito, granos refractarios (magnesia, alúmina, dolomita, etc.) y entonces se mezcla hasta que se consigue una consistencia de mezcla satisfactoria. La mezcla puede enviarse entonces directamente a la prensa o envejecerse antes del prensado. Los materiales compuestos refractarios se moldean a presión y el material compuesto se retira del molde y se apila para curarse en un horno a temperaturas de >100°C hasta 210°C. Entonces se permite que el material compuesto se enfríe hasta temperatura ambiental y el material compuesto puede mecanizarse a la especificación usando herramientas de trituración y de corte.

Los abrasivos recubiertos pueden elaborarse en una realización proporcionando un sustrato, tal como papel, material textil o ambos, y aplicando entonces las resinas tal como se describen en el presente documento, tal como novolaca etoxilada, al sustrato. Entonces pueden aplicarse granos abrasivos al sustrato recubierto. Entonces se aplica otra capa de resina encima del grano. El sustrato puede curarse entonces en hornos a de >100°C hasta 210°C.

Los materiales compuestos de aislamiento acústico, también denominados de unión de fibras, pueden elaborarse en una realización proporcionando fibras de refuerzo (vidrio, celulosa, residuo de algodón, poliméricas) a una línea de deposición al aire en la que las fibras se combinan con aglutinante para formar un manto. El aglutinante puede comprender las resinas descritas en el presente documento, tal como novolaca etoxilada y otros aditivos en la formulación para mitigar la aglutinación en los rodillos, ayudar al flujo físico y minimizar el polvo fino. Los aditivos pueden incluir estearato de calcio, estearato de cinc, carbonato de calcio, talco, aceite de linaza y aceite mineral. Otros aditivos pueden incluir adyuvantes de aceleración de semicurado para el procesamiento, que pueden incluir ácido adípico, ácido fumárico, ácido oxálico, cal y óxido de magnesio, entre otros. Pueden usarse aditivos retardadores de la llama en la formulación y pueden incluir fosfato de monoamonio y melamina. También pueden usarse colorantes tales como negro de carbón y tinte de nigrosina. También pueden usarse aditivos para el olor tal como vainillina. Tras formarse el manto sobre los rodillos, el manto se desplaza a través de un horno con varias zonas de temperatura a una velocidad y una temperatura tales, que el manto resultante al final de la línea se considere "semicurado". También puede aplicarse cañamazo durante esta fase. El manto "semicurado" se enrolla entonces y se transporta hasta los moldes, donde se corta al tamaño apropiado y se moldea en caliente a temperaturas de >100°C a 210°C durante un tiempo que sea necesario para proporcionar las propiedades físicas deseadas.

Con el fin de proporcionar una mejor comprensión de la presente invención incluyendo ventajas representativas de la misma, se ofrecen los siguientes ejemplos. Se entiende que los ejemplos son con fines ilustrativos y no debe considerarse que limiten el alcance de la invención a ningún material ni condición específicos.

EJEMPLOS:

Para los ejemplos, los siguientes métodos se utilizaron para los ejemplos 1-8 para los datos notificados en las tablas 1-6.

% de alcoxilación: El porcentaje de agua que queda en el producto tras la alcoxilación se determinó mediante una valoración de Karl Fischer estándar por medio de un aparato de valoración de Karl Fischer que es similar a la norma ASTM D6304.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Se usa para determinar la temperatura de inicio, temperatura pico, entalpía y temperatura de transición vítrea (T_g). Las transiciones térmicas de los materiales en polvo preparados en los ejemplos 1-8 se exploraron usando calorimetría diferencia de barrido con bandejas de aluminio selladas herméticamente. Las muestras se sometieron a una rampa en un ciclo de calor/frío/calor de desde -20°C hasta 300°C a 10°C/minuto. En un caso, el ejemplo 1 tuvo que volver a ejecutarse desde -20-400°C con el fin de capturar la temperatura de exoterma pico. La exoterma observada se correlaciona con la energía liberada durante la polimerización. Las temperaturas de inicio y pico de la transición exotérmica se notificaron usando el software de TA Instruments "Discovery". La entalpía de la reacción se determinó a través de la integración de la transición exotérmica usando también el software "Discovery". La transición exotérmica se midió a partir de la primera curva de calentamiento. La temperatura de transición vítrea (T_g) se midió a partir de la inflexión de punto central de la traza de calentamiento en la segunda curva de calentamiento usando el software "Discovery".

Resultados de reología dinámica: Se usa para determinar la temperatura de viscosidad mínima, temperatura de punto de gelificación, tiempo de gelificación y módulo de cizallamiento a 250°C. Un punto de gelificación reológico dinámico se determinó a través de un método dinámico en el que se prepararon muestras en polvo a partir de la

compresión de 0,6 gramos de polvo en un molde de 25 mm de diámetro y 1 mm de grosor. El método reológico dinámico empezó a 100°C y aumentó hasta 250°C a 2°C/minuto bajo una tensión del 1% y una frecuencia de 1 Hz y un hueco de 1 mm. Un punto de gelificación dinámico se determinó a través del primer cruce del módulo de almacenamiento (G') y el de pérdida (G''), en el que G' pasa a ser más dominante que G'' . El punto de gelificación dinámico se expresó tanto como temperatura como como tiempo. El módulo de cizallamiento notificado a 250°C es el módulo de almacenamiento de cizallamiento (G') a 250°C.

Método de punto de gelificación reológico isotérmico: Un punto de gelificación reológico isotérmico se determinó a través de un método isotérmico en el que muestras en polvo se prepararon a partir de la compresión de 0,6 gramos de polvo en un molde de 25 mm de diámetro y 1 mm de grosor. El reómetro se hizo funcionar en modo de control de tensión con un % de tensión del 1% a una frecuencia de 1 Hz durante un tiempo máximo de 167 minutos. El punto de gelificación se determinó a través del primer cruce del módulo de almacenamiento (G') y el de pérdida (G''), en el que G' pasa a ser más dominante que G'' . La capacidad del reómetro para obtener datos útiles era completamente dependiente de la capacidad del material para fundirse a la temperatura específica y no todas las muestras se fundieron a las temperaturas requeridas, en cuyo caso no se notifican los datos. Las temperaturas isotérmicas medidas fueron 90, 100, 110, 120, 130 y 140°C. El reómetro usado fue un TA Instruments ARES G2.

El análisis mecánico dinámico (DMA) es un barrido de frecuencia individual dinámico de los materiales curados que se sometieron a prueba para medir la temperatura de transición alfa ($T_{\alpha} \approx T_g$), que se definieron mediante los picos de $\tan(\delta)$ ($\tan(E''/E')$) y el módulo de pérdida (E'') y el módulo de almacenamiento (E') tanto en la región vítrea (por debajo de T_{α}) como en la región gomosa (por encima de T_{α}). El módulo de almacenamiento en ambas regiones indica un rendimiento potencial de los materiales a temperaturas específicas. Las muestras se cortaron de los paneles curados de materiales a una dimensión de aproximadamente una anchura de 13 mm, una longitud de 40 mm y un grosor de 3 mm. Se usó una única geometría de abrazadera voladiza para el análisis mecánico dinámico con una tasa de rampa de temperatura de 3°C/min en condiciones atmosféricas normales y humedad ambiental hasta 350°C. La transición alfa (T_{α}) se midió mediante la temperatura pico del módulo de pérdida (E'') y el pico de $\tan(\delta)$. El módulo de almacenamiento vítreo se notifica a 30°C y el módulo gomoso se notificó al módulo de almacenamiento más bajo obtenido durante la prueba.

El análisis termogravimétrico (TGA) se usó para caracterizar la descomposición térmica de los materiales. 40 mg de muestra preparada para análisis termogravimétrico se cargaron en una bandeja de aluminio tarada previamente en un analizador termogravimétrico TA Instruments Q50. La temperatura se aumentó entonces en rampa desde ambiental hasta 1000°C bajo atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas a pérdidas de peso del 5% y del 10% se usaron para caracterizar el inicio de la degradación y la temperatura del pico de la curva derivada de % en peso se usó como temperatura de degradación pico. La temperatura de degradación pico se mide desde la temperatura pico de la derivada de la curva de % en peso. El % de masa restante a 800°C se caracterizó como el % de rendimiento de carbón. El porcentaje de carbón a 800°C es una medida de la capacidad del material para crear carbono, aceptándose generalmente grados mayores de carbón a 800°C como que proporcionan propiedades beneficiosas para la estabilidad a alta temperatura.

Preparación de muestras de TGA: 2 gramos de polvo se convirtieron en un disco de 25 mm de diámetro bajo 10-15 toneladas de presión a lo largo de 30 segundos. El disco de polvo se envolvió entonces en lámina de aluminio y se ponen 4 kg de un bloque de metal sobre el disco en un horno a temperatura ambiental y entonces se aumenta en rampa hasta 155-160°C a una velocidad descontrolada y se mantiene a 155-160°C durante 1 hora y entonces se aumenta en rampa hasta 175°C durante 5 horas y entonces se enfría hasta condiciones ambientales. El disco curado se rompió entonces en trozos más pequeños usando un mortero y una mano de mortero y entonces se tamizó a través de un tamiz de 12 de malla y se recogieron las partículas que eran mayores que un tamiz de 20 de malla.

Para los siguientes ejemplos, los productos químicos son tal como se describen a continuación:

“Resina PF” es una resina de fenol-formaldehído novolaca que tienen una funcionalidad de aproximadamente 6.

“Epoxi” es una resina epoxi sólida y es un glicidil éter de una ortocresol-novolaca con un peso por equivalente epoxi (WPE) de 200-240, disponible en una forma física de un copo, y está disponible comercialmente bajo el nombre comercial de EPON™ 165 o 164 de Hexion Inc.

Hexa es una hexametilnotetramina y está disponible comercialmente bajo el nombre Hexamine Granular de Hexion Inc.

Bakelite® FD-G128 es una composición de hexamina novolaca sólida comercial que se vende por Hexion Inc. y consiste esencialmente en una resina novolaca sólida y hexamina granular que se pulverizan en un triturador hasta que del 96,5 al 99,5% de todas las partículas son iguales a o menores de 74 μm y estando la hexamina a una concentración del 7-9% y consistiendo la novolaca en el 91-93%.

"2-MI" o "MI-2" es metilimidazol o metilimidazol.

Proceso general para elaborar una novolaca: Se cargan 90 partes de fenol en un reactor equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, aparato de calentamiento controlado por termopar y un tanque de pesaje de formaldehído. A continuación, cualquiera de desde aproximadamente 0,1 hasta 1 parte de ácido oxálico se carga en el reactor, que se lleva entonces hasta 100°C y se cargan 48 partes de formaldehído lentamente a lo largo de una hora. A continuación, el reactor se destila atmosféricamente hasta 160°C y entonces se destila a vacío hasta 190°C durante 1 hora. Entonces, la novolaca o el condensado de fenol-aldehído acabado se descarga a un tanque compensador y entonces a una cinta de formación de copos para producir copo de novolaca también conocido como resina PF.

Proceso general para triturar/combinar dos polvos entre sí: Resina PF y epoxi, y cualquier otro aditivo deseado, se cargan en un molino o triturador de laboratorio, tal como el dispositivo Microanalytical Tekmar A-10, y se trituran conjuntamente hasta que se produce un polvo en el que más del 95% del polvo pasaba a través de un tamiz de 200 de malla (aberturas de tamiz de aproximadamente 74 µm o 0,0029 pulgadas). Las muestras se retiran del triturador y se transfieren a un tarro de mezclado. Cualquier aditivo químico deseado adicional puede añadirse con cojinetes de bolas de 2-10 mm al tarro. El tarro se sella y se coloca sobre un rodillo a 20-50 revoluciones por minuto durante 10 minutos. A intervalos, agitar el tarro para liberar la acumulación en los lados y continuar combinando hasta que la cantidad deseada de combinación está completa.

Proceso general para la preparación de resina novolaca parcialmente alcoxilada: Se añadieron 69,948 partes de un condensado de fenol-formaldehído en forma de un copo a un matraz de fondo redondo de 1000 ml de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y un manto de calentamiento controlado por termopar. El condensado de fenol-formaldehído se llevó hasta 175°C y entonces se añadieron 0,335 partes de carbonato de potasio y se mezclaron durante 5 minutos seguido de la adición a gota a gota de carbonato de etileno fundido a lo largo de 4 horas al tiempo que se mantenía una temperatura de 165-185°C. Finalmente, se añadieron 0,665 partes de ácido salicílico al reactor para neutralizar la mezcla del reactor y la resina parcialmente alcoxilada se formó entonces en copos para producir un material de marrón a amarillo claro. Los rendimientos eran de entre el 85-98% del rendimiento teórico.

Para los siguientes ejemplos: Preparación de resina novolaca parcialmente alcoxilada: 1250 gramos de una resina novolaca de fenol-formaldehído catalizada con oxálico con una viscosidad de 900 +/- 200 mPa.s a 175°C y 3,1 gramos de carbonato de potasio se calentaron hasta 175°C para formar una mezcla fundida con agitación física y entonces se añadieron 518,8 gramos de carbonato de etileno a lo largo de 4 horas y entonces se mantuvieron a 175°C durante 4 horas. Entonces se añadieron 6,2 gramos de ácido salicílico para neutralizar hasta la resina novolaca parcialmente alcoxilada. La resina novolaca parcialmente alcoxilada fundida se vertió entonces en una bandeja de metal y se machacó para producir partículas más pequeñas. El peso molecular promedio en peso era de 3240 g/mol, el índice de dispersidad era de 4,1 y la viscosidad era de 2480 mPa.s a 150°C.

Ejemplo 1 (Control 1): 13,48 gramos de un condensado de epiclorhidrina-*o*-cresol-formaldehído sólido y 6,52 gramos de una resina novolaca catalizada con oxálico con una viscosidad de 960-1700 mPa.s a 175°C se mezclaron en un triturador en condiciones ambientales hasta que se produjo un polvo con un tamaño de partícula del 90% a través de un tamiz de 200 de malla.

Ejemplo 2 (Control 2): 13,48 gramos de un condensado de epiclorhidrina-*o*-cresol-formaldehído sólido, 6,52 gramos de una resina novolaca catalizada con oxálico con una viscosidad de 960-1700 mPa.s a 175°C y 0,04 gramos de 2-metilimidazol se mezclaron en un triturador en condiciones ambientales hasta que se produjo un polvo con un tamaño de partícula del 90% a través de un tamiz de 200 de malla.

Ejemplo 3 (Control 3): 13,480 gramos de un condensado de epiclorhidrina-*o*-cresol-formaldehído sólido, 6,520 gramos de gramos de una resina novolaca catalizada con oxálico con una viscosidad de 960-1700 mPa.s a 175°C y 0,2 gramos de 2-metilimidazol se mezclaron en un triturador en condiciones ambientales hasta que se produjo un polvo con un tamaño de partícula del 90% a través de un tamiz de 200 de malla.

Ejemplo 4 (Control 4): 92 gramos de una resina novolaca catalizada con oxálico con una viscosidad de 960-1700 mPa.s a 175°C y 8 gramos de hexamina granular. La mezcla de resina PF y hexamina en polvo es una muestra disponible comercialmente bajo el nombre comercial Bakelite® FD-G128.

Ejemplo 5: 9,348 gramos de un condensado de epiclorhidrina-*o*-cresol-formaldehído sólido y 10,652 gramos de resina novolaca parcialmente alcoxilada se mezclaron en un triturador en condiciones ambientales hasta que se produjo un polvo con un tamaño de partícula del 90% a través de un tamiz de 200 de malla.

Ejemplo 6: 11,748 gramos de un condensado de epiclorhidrina-*o*-cresol-formaldehído sólido, 3,067 de resina novolaca parcialmente alcoxilada y 5,184 gramos de una resina novolaca catalizada con oxálico con una viscosidad de 960-1700 mPa.s a 175°C se mezclaron en un triturador en condiciones ambientales hasta que se produjo un polvo con un tamaño de partícula del 90% a través de un tamiz de 200 de malla.

Ejemplo 7: 68,005 gramos de un condensado de epiclorhidrina-*o*-cresol-formaldehído sólido, 77,495 gramos de resina novolaca parcialmente alcoxilada con una viscosidad de 2480 mPa.s a 150°C y 4,5 gramos de hexamina granular se mezclaron en un triturador en condiciones ambientales hasta que se produjo un polvo con un tamaño de partícula del 90% a través de un tamiz de 200 de malla.

Ejemplo 8: 85,470 de un condensado de epiclorhidrina-*o*-cresol-formaldehído sólido, 22,316 gramos de resina novolaca parcialmente alcoxilada y 37,713 gramos de una resina novolaca catalizada con oxálico con una viscosidad de 960-1700 mPa.s a 175°C y 4,50 gramos de hexamina granular se mezclaron en un triturador en condiciones ambientales hasta que se produjo un polvo con un tamaño de partícula del 90% a través de un tamiz de 200 de malla.

La preparación de materiales curados para los ejemplos 2 y 3 es tal como sigue: se distribuyeron polvos sobre una bandeja con lámina de aluminio a 170°C hasta que se observó la espumación del polvo, lo que osciló entre 5-7 minutos y entonces se mezclaron en un triturador y se tamizaron a través de un tamiz de 200 de malla. El polvo tamizado se curó entonces a 170°C durante 1 hora con un aumento de presión gradual de desde 0 hasta 20 toneladas a una velocidad de 2 toneladas/min al tiempo que se estaba a 27 pulgadas de Hg.

La preparación de paneles de materiales curados para los ejemplos 1, 5-8 es tal como sigue: se distribuyeron polvos sobre una bandeja con lámina de aluminio a 125-128°C hasta que se observó la espumación del polvo, lo que osciló entre 5-7 minutos y entonces se mezclaron en un triturador y se tamizaron a través de un tamiz de 200 de malla. El polvo tamizado se curó entonces a 170°C durante 1 hora con un aumento de presión gradual de desde 0 hasta 20 toneladas a una velocidad de 2 toneladas/min al tiempo que se estaba a 27 pulgadas de Hg.

La preparación de paneles de materiales curados para los ejemplos 4 es tal como sigue: se distribuyeron polvos sobre una bandeja con lámina de aluminio a 160°C hasta que se observó la espumación del polvo, lo que osciló entre 4 minutos y entonces se mezclaron en un triturador y se tamizaron a través de un tamiz de 200 de malla. El polvo tamizado se curó entonces a 170°C durante 1 hora con un aumento de presión gradual de desde 0 hasta 20 toneladas a una velocidad de 2 toneladas/min al tiempo que se estaba a 27 pulgadas de Hg.

Para los siguientes ejemplos, "N/A" significa que no se generó ningún valor.

Los ejemplos 1-8 resumieron los parámetros listados en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplos	Sistema de resina	% de alcoxilación	Catalizador (2-metilimidazol)	Catalizador Hexa (%)
1 (Control)	Resina PF con epoxi	0	0	0
2 (Control)	Resina PF con epoxi	0	0,2	0
3 (Control)	Resina PF con epoxi	0	1,0	0
4 (Control)	Resina PF	0	0	8
5	Resina PF alcoxilada con epoxi	50	0	0
6	Resina PF alcoxilada con epoxi	10	0	0
7	Resina PF alcoxilada con epoxi	50	0	3
8	Resina PF alcoxilada con epoxi	10	0	3

La tabla 1 ilustra las diferencias entre las muestras control y los ejemplos que contienen resina PF parcialmente alcoxilada, en los que la alcoxilación puede oscilar entre el 10-50% de los sitios reactivos totales en la resina PF, hexa puede variar entre el 0 y el 3% de la composición total, y 2-MI es el 0% para los ejemplos y hasta el 1% para los controles.

La tabla 2 ilustra los resultados de la serie de pruebas de DSC.

Tabla 2

Ejemplos	Temperatura de inicio (°C)	Temperatura exotérmica pico (°C)	Entalpía (kJ)	Tg tras el curado completo (°C)
1	230,1	368,3	N/A	132,8
2	136,0	173,1	159,2	143,0
3	118,9	147,5	124,0	135,6
5	153,7	194,9	125,0	128,4
6	189,3	230,3	144,2	159,8

Basándose en los resultados mostrados en la tabla 2 para los datos de DSC, se observaron los siguientes beneficios de la invención.

5 La novolaca-epoxi alcoxilada empieza a curar a 154°C en comparación con la resina PF-epoxi estándar que empieza a curar a 230°C. Por tanto, las novolacas alcoxiladas permiten que el curado empiece a aproximadamente 75°C menos que la resina PF estándar (comparación de la temperatura de inicio para los ejemplos 1 y 5).

10 La novolaca-epoxi alcoxilada tiene una temperatura de curado pico de 195°C en comparación con la resina PF-epoxi estándar que cura a una temperatura pico de 368°C. Por tanto, el curado de las novolacas alcoxiladas es aproximadamente 173°C menor que el de la resina PF estándar (comparación de la temperatura pico para los ejemplos 1 y 5).

15 Las novolacas alcoxiladas muestran también una temperatura de transición vítrea mucho mayor que las resinas PF control cuando se curan con epoxis (comparación de la temperatura de transición vítrea para los ejemplos 1 y 6).

20 El sistema de novolaca-epoxi alcoxilada muestran una temperatura de transición vítrea mayor en comparación con el sistema de PF-epoxi estándar que contiene 2-MI como catalizador (comparación de la temperatura pico para los ejemplos 2 y 6).

La tabla 3 ilustra resultados de degradación y de carbón.

Tabla 3

Ejemplos	% de alcoxilación	Catalizador (2-metilimidazol)	Hexa (%)	Temp. de degradación (°C)			Carbón a 800°C
				5%	10%	Pico	
1	0	0	0	N/A	N/A	N/A	N/A
2	0	0,2	0	392	408	424	54
5	50	0	0	380	396	424	40
6	10	0	0	360	384	409	29
7	50	0	3	389	404	420	44
8	10	0	3	364	390	419	30
4	0	0	8	315	374	377, 537	57

25 La tabla 3 ilustra resultados de degradación y de carbón.

30 Basándose en los resultados mostrados en la tabla 3 para los datos de análisis termogravimétrico, se observó que los sistemas de resina/epoxi parcialmente alcoxilada presentaban en general una mayor estabilidad a temperaturas por encima de 300°C en comparación con los sistemas curados con PF-hexa tradicionales (ejemplo 4) y empezaban a degradarse hasta los 360°C, que es un aumento mínimo del inicio de degradación del 14%. Se observa un efecto similar a una pérdida de masa del 10%, a la que las resinas parcialmente alcoxiladas presentaban un aumento mínimo del inicio de degradación del 8,5% (en comparación con el ejemplo 4). El rendimiento de carbón a 800°C es una indicación de la capacidad del material para producir carbón intumesciente o un material que se deja tras una
 35 exposición extrema a calor. Aunque las novolacas parcialmente alcoxiladas presentaban una menor tendencia a formar carbón, todavía era relativamente alta en comparación con la mayoría de los sistemas de resina epoxi fenólica puros, que normalmente presentan rendimientos de carbón del 10% o menores.

40 La tabla 4 ilustra resultados de reología de curado dinámica.

Tabla 4

Ejemplos	Temperatura de viscosidad mínima (°C)	Temperatura de punto de gelificación (°C)	Tiempo de gelificación (s)	Módulo de cizallamiento a 250°C
1	162,3	180,6	2416	1,83 x 10 ⁴
2	113	125,5	770	3,64 x 10 ⁶
3	103	109,5	282	3,36 x 10 ⁶
5	135	145,6	1368	5,03 x 10 ⁶
6	144	157,6	1726	5,72 10 ⁶

Basándose en los resultados mostrados en la tabla 4 para los datos de reología, se observaron los siguientes beneficios de la invención. Se observó una propiedad de módulo mejorada a partir de los sistemas de novolaca-epoxi alcoxilada en comparación con el sistema de PE-epoxi control (con o sin catalizador) (comparación del módulo de cizallamiento a 250°C). Se observó un tiempo de gelificación más rápido, mejorado, para el sistema de novolaca-epoxi alcoxilada en comparación con el sistema de PF-epoxi control (sin catalizador) (comparación del tiempo de gelificación del ejemplo 1 con el ejemplo 5 y el ejemplo 6). Se observó una reducción de la temperatura de punto de gelificación ventajosa para el sistema de novolaca-epoxi alcoxilada en comparación con el sistema de PF-epoxi control (sin catalizador) (comparación de la temperatura de punto de gelificación del ejemplo 1 con el ejemplo 5 y el ejemplo 6).

La tabla 5 ilustra resultados de reología isotérmica.

Tabla 5

Ejemplos	Gel. a 90°C (s)	Gel. a 100°C (s)	Gel. a 110°C (s)	Gel. a 120°C (s)	Gel. a 130°C (s)	Gel. a 140°C (s)
2	N/A	>10000	1656	455	104	0
4	N/A	>10000	5172	2081	166	88
5	N/A	>10000	5386	2056	959	484
6	N/A	>10000	>10000	5194	2422	1270
7	3133	1657	848	50	Ya gelificado	Ya gelificado
8	3779	1696	675	121	Ya gelificado	Ya gelificado

Basándose en los resultados mostrados en la tabla 5 para los datos de reología, se observaron los siguientes beneficios de la invención. Un procesamiento mejorado del sistema de novolaca-epoxi parcialmente alcoxilada a lo largo de un intervalo de temperatura de 90°C a 140°C en comparación con el sistema de novolaca-epoxi estándar con catalizadores de 2-MI de un sistema de novolaca disponible comercialmente. Características adicionales de los sistemas de novolaca-epoxi parcialmente alcoxilada es también que la gelificación puede conseguirse más rápidamente a temperaturas menores, lo que puede dar como resultado una salida más rápida de piezas terminadas cuando se usa un sistema de novolaca-epoxi parcialmente alcoxilada. Una salida más rápida de piezas terminadas pueda dar como resultado una productividad aumentada para muchos procesos que usan tradicionalmente resinas fenólicas como aglutinante.

La tabla 6 ilustra datos de DMA.

Tabla 6

Ejemplos	% de alcoxilación	Catalizador (2-metilimidazol)	Hexa (%)	Tg por módulo de pérdida (°C)	Tg por tan δ (°C)	Módulo inicial (MPa)	Módulo gomoso (MPa)
1	0	0	0	N/A	N/A	N/A	N/A
2	0	0,2	0	160	199	2954	106
3	0	1	0	N/A	N/A	N/A	N/A
4	0	0	8	165	180	3457	91
5	50	0	0	146	160	2691	38
6	10	0	0	143	161	3054	42
7	50	0	3	140	183	2927	61
8	10	0	3	139	163	3276	39

Basándose en los resultados mostrados en la tabla 6 para los datos de DMA, se observaron los siguientes beneficios de la invención. Una menor T_g y un menor módulo gomoso de los ejemplos 5-8 indican menos densidad de reticulación y por tanto indican ganancias en una mejor tenacidad a la fractura en comparación con los sistemas

de novolaca-epoxi estándar y los sistemas en polvo de novolaca disponibles comercialmente (ejemplo 4). Una tenacidad a la fractura aumentada es beneficiosa en artículos que requieren resistencia a la propagación de grietas y es una propiedad crítica para artículos tales como ruedas de trituración, zapatas de freno, revestimientos de tambor de freno, materiales compuestos no tejidos y materiales compuestos tejidos.

5 Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado mediante la referencia a realizaciones particulares, los expertos habituales en la técnica apreciarán que la invención se presta a variaciones no ilustradas necesariamente en el presente documento.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición que comprende un sistema de resina epoxi fenólica, que comprende:
- 5 un componente de resina epoxi; y
- una resina novolaca de fenol-aldehído alcoxilada y
- 10 un agente de curado opcional.
- 2.- La composición según la reivindicación 1, en la que la resina novolaca de fenol-aldehído alcoxilada comprende un producto de reacción de al menos:
- 15 una resina novolaca de fenol-aldehído; y
- un agente de alcoxilación seleccionado del grupo que consiste en un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo y combinaciones de los mismos; y
- 20 un catalizador de alcoxilación opcional.
- 3.- La composición según la reivindicación 1, en la que la composición es un polvo.
- 4.- La composición según la reivindicación 1, en la que el componente de resina epoxi comprende una funcionalidad igual a o mayor de 2.
- 25 5.- La composición según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción comprende del 10% al 50% de sitios reactivos alcoxilados de la resina novolaca de fenol-aldehído y comprende una funcionalidad igual a o mayor de 2.
- 6.- La composición según la reivindicación 1, en la que la composición comprende:
- 30 desde el 20% en peso hasta el 70% en peso del componente de resina epoxi; y
- desde el 30% en peso hasta el 80% en peso de la resina novolaca de fenol-aldehído alcoxilada; y
- 35 desde el 0% en peso hasta el 5% en peso del catalizador opcional, siendo el porcentaje de peso total el 100 por cien en peso.
- 7.- La composición según la reivindicación 1, en la que el agente de curado opcional se selecciona del grupo que consiste en hexametilenotetramina, oxazolidina, paraformaldehído, trioxano, 2-metilimidazol, imidazol, melamina, trietanolamina, tributilamina y combinaciones de los mismos.
- 40 8.- La composición según la reivindicación 1, en la que el agente de curado opcional está presente en la composición y comprende desde el 0,1% en peso hasta el 5% en peso de la composición.
- 9.- La composición según la reivindicación 1, en la que los componentes de producto de reacción comprenden:
- 45 desde el 59% en peso hasta el 90% en peso de la resina novolaca de fenol-aldehído; y
- 50 desde el 10% en peso hasta el 41% en peso del agente de alcoxilación seleccionado del grupo que consiste en un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo y combinaciones de los mismos; y
- desde el 0% en peso hasta el 5% en peso de un catalizador opcional, siendo la cantidad total de todos los porcentajes en peso el 100% en peso.
- 55 10.- La composición según la reivindicación 9, en la que el catalizador opcional está presente en la composición y comprende desde el 0,05% en peso hasta el 5% en peso de los componentes de producto de reacción.
- 11.- La composición según la reivindicación 1, en la que el al menos un óxido de alquileo comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y combinaciones de los mismos.
- 60 12.- La composición según la reivindicación reivindicación 1, en la que el carbonato de alquileo comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno y combinaciones de los mismos.
- 65 13.- Un proceso que comprende:

hacer reaccionar una resina de fenol-aldehído y un agente de alcoxilación seleccionado del grupo que consiste en un óxido de alquileo, un carbonato de alquileo y combinaciones de los mismos, para formar una resina de fenol-aldehído alcoxilada; y

5

hacer reaccionar la resina de fenol-aldehído alcoxilada y un componente de resina epoxi.

14.- El proceso según la reivindicación 13, en el que la reacción de la resina de fenol-aldehído alcoxilada y el componente de resina epoxi en condiciones de procesamiento que implican calor aplicado desde una fuente externa forma un aglutinante.

10

15.- El proceso según la reivindicación 13, en el que el calor aplicado comprende una temperatura de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 270°C.

15

16.- El proceso según la reivindicación 13, en el que la reacción de la resina de fenol-aldehído alcoxilada y el componente de resina epoxi se realiza en presencia de un agente de curado.

17.- El proceso según la reivindicación 13, en el que la resina de fenol-aldehído alcoxilada comprende del 10% al 50% de sitios reactivos alcoxilados de la resina novolaca de fenol-aldehído y comprende una funcionalidad igual a o mayor de 2.

20

18.- El proceso según la reivindicación 13, en el que la reacción de la resina de fenol-aldehído y el agente de alcoxilación se realiza en presencia de un catalizador.

25

19.- El proceso según la reivindicación 13, en el que la reacción de la resina de fenol-aldehído alcoxilada y el componente de resina epoxi forma una composición en forma líquida o sólida.

20.- El proceso según la reivindicación 13, que comprende además aplicar la composición como material compuesto, recubrimientos líquidos, adhesivos termofusibles, polvo de moldeo, recubrimiento en polvo y combinaciones de los mismos.

30