

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 823**

51 Int. Cl.:

C08G 8/04 (2006.01)
C08J 3/05 (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01)
C09D 161/06 (2006.01)
C09J 161/06 (2006.01)
C03C 25/34 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08L 89/00 (2006.01)
D04H 1/64 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2007 E 07804736 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2054455**

54 Título: **Dispersión acuosa estable de novolac**

30 Prioridad:

07.08.2006 US 835879 P

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

02.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN HERWIJNEN, HENDRIKUS W.G.;
FLIEDNER, ELKE y
CORNICK, MARC**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 452 823 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

Dispersión acuosa estable de novolac

Campo técnico de la invención

Composición acuosa novedosa que comprende resinas de novolac y polioles y su método de preparación y método de uso.

5 Antecedentes de la invención

10 Las resinas fenólicas hechas de fenol (P) y formaldehído (F) incluyen resoles y novolacs. Los resoles tienen una relación F/P superior a 1. Como tales, los resoles tienen la desventaja de contener formaldehído libre. Esta es la diferencia respecto a los novolacs, los cuales tienen una relación F/P inferior a 1. Como tales, los novolacs tienen un déficit de formaldehído y por consiguiente pueden actuar también como secuestrantes de formaldehído. Los novolacs se pueden usar en su estado curado (o termoestable) pero se pueden aplicar también en estado termoplástico, no curado (véase WO2007/071387A2 (Dynea Erkner GmbH)).

A condiciones ambientales, el último estado es típicamente sólido y se pueden describir como materiales vítreos/coagulados o sólidos amorfos. Al aumentar la temperatura, la consistencia del material se vuelve más blanda y por encima del intervalo de fusión se vuelve líquido.

15 La fabricación de novolacs es bien conocida para un experto en la materia, como se puede encontrar en A. Knop & L.A. Pilato, Phenolic Resins, Springer Verlag, 1985, capítulos 3 & 5.

20 A veces, se prefiere aplicar un novolac en forma líquida a aproximadamente temperatura ambiente. Un primer enfoque (documento GB 899,776) disuelve novolacs en hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos. Tras el secado o curado, los hidróxidos permanecen en la superficie, incrementando así el pH a valores que a menudo no son deseables.

En un segundo enfoque, los novolacs se pueden disolver en resoles líquidos. Sin embargo, como los resoles muestran un proceso de auto-curado controlado cinéticamente, sólo tienen una estabilidad limitada durante el almacenamiento, lo que entonces limita también la estabilidad durante el almacenamiento de las soluciones novolac-resol.

25 En otro enfoque adicional, los novolacs se pueden disolver en un disolvente orgánico, como se describe en los documentos US 4,124,554, US 5,200,455 o US 4,167,500, revelando el uso de disolventes orgánicos para obtener dispersiones acuosas de novolacs. El uso de dichos disolventes a menudo no es deseado, porque normalmente son inflamables y/o peligrosos para el medio ambiente.

Aunque el agua no tendría estas desventajas, los novolacs no se disuelven en ella y no son miscibles con la misma.

30 El documento US 5,670,571 (Georgia Pacific Resins) describe un método para producir una dispersión acuosa de una resina de novolac y su uso como un sistema aglutinante para el aislamiento térmico. Así, se añade agua al novolac fundido y por consiguiente, este método está limitado a novolacs con un punto de fusión inferior a 100°C. El proceso también emplea surfactantes (p. ej. lecitina) y coloides protectores (p. ej. caseína o polisacáridos, azúcar o goma guar). Además, el método del documento US 5,670,571 produce solamente tamaños de partícula de novolac de 0,1 – 20 µm.

35 El documento US 6,130,289 (Lord Corporation) describe una dispersión acuosa de resinas fenólicas de tipo resol o novolac. Disperso en la fase acuosa está el producto de reacción de un precursor de la resina fenólica y un agente modificador, incluyendo el agente modificador al menos un grupo iónico y al menos una fracción funcional que permite que el agente modificador sufra condensación con el precursor de la resina fenólica. El agente modificador contiene al menos dos grupos funcionales distintos en los que uno de los al menos dos grupos funcionales es un grupo iónico colgante y otro de los al menos dos grupos funcionales es capaz de reaccionar con un precursor de la resina fenólica.

40 Mientras las revelaciones de los documentos anteriores se refieren a resinas formadas in-situ, el documento US 4,124,554 (Union Carbide Corporation) describe dispersiones de resina fenólica acuosa post-formadas, es decir, se refiere a la dispersión de resinas después que éstas se han transformado en partículas. Esta invención usa alcohol polivinílico (PVOH) para dispersar resinas reaccionadas. Para tal fin se necesita un disolvente de acoplamiento orgánico miscible con agua, en una cantidad de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 por ciento. Por el contrario, la presente invención no necesita un disolvente orgánico.

45 El documento EP 0084681 (Union Carbide Corporation) describe un proceso para la producción de novolacs particulados mediante condensación ácida con catalizadores que contienen sulfuro o mezclas de los mismos con la posterior adición de agua y neutralización. Para conseguir la formación de resina de novolac particulada, se añaden hasta un 5% de coloides protectores particulares. Las partículas se pueden aislar por medios convencionales y pueden tener como resultado tamaños de partícula promedio de hasta 1 mm. Alternativamente, el coloide protector

se puede usar para formar una dispersión acuosa de pequeñas partículas de resina (máx. 50 μm). Los coloides protectores apropiados son polisacáridos, mientras se indica que PVOH hidrolizado o carboximetil celulosa (CMC) son inadecuados. Las resinas según el documento EP 0084681 se pueden curar mediante agentes de curado.

5 El uso de almidones en el proceso de encapsulación de materiales como alimentos se describe, por ejemplo, en el documento US 4,812,445 (Nat Starch Chem Corporation) y el documento WO99/25207 (Danisco), sin embargo, ninguna de estas referencias sugiere la encapsulación de resinas de novolac.

10 A pesar de lo anterior, se mantiene la necesidad de una composición acuosa estable relativamente asequible (como una dispersión) de resinas de novolac particuladas que se pueda aplicar como una película o recubrimiento a un sustrato (como fibra de vidrio, productos agrícolas/hortícolas y materiales lignocelulósicos que incluyen tableros compuestos, contrachapado, parquet, chapa de madera laminada (LVL), pavimento laminado, puertas, madera para marcos de puertas y papel). Un objetivo de esta invención es cubrir esta necesidad.

Resumen de la invención

15 La presente invención, en parte, se dirige a una composición acuosa que comprende una resina de novolac particulada y un poliol, en la que > 50% del número de partículas totales de la resina de novolac tiene un tamaño de partícula de > 15 μm y >5% del número de partículas totales de la resina de novolac tienen un tamaño de partícula de > 50 μm , teniendo la resina de novolac particulada una temperatura de punto de goteo de > 127°C y estando la composición acuosa esencialmente libre de disolvente orgánico. Idealmente, la composición acuosa está en forma de una dispersión estable. La presente invención incluye un método para la preparación de la composición acuosa mediante la combinación de un poliol, partículas de resina de novolac y agua, en cualquier orden.

20 La presente invención, en parte, se dirige a una película, recubrimiento o aglutinante formados por la aplicación de la composición acuosa a un sustrato y la eliminación del disolvente acuoso. La composición inventiva tiene la ventaja añadida que se puede usar para secuestrar formaldehído.

25 Otro alcance de aplicabilidad de la presente invención se hace aparente a partir de la descripción detallada dada a continuación. Sin embargo, se tiene que entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, al indicar las realizaciones preferidas de la invención, se dan solamente a modo de ilustración, ya que varios cambios y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención resultarán evidentes a los expertos en la materia a partir de esta descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

30 La Fig. 1 es una dispersión de resina de novolac la cual está recién preparada como se describe en el Ejemplo Inventivo 2 inferior; y

La Fig. 2 es esencialmente la misma dispersión que la Fig. 1 excepto en que la dispersión se ha envejecido 6 días.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere al método de preparación de una composición acuosa de resina de novolac particulada, que comprende:

35 combinar un carbohidrato, partículas de resina de novolac sólidas y agua, en cualquier orden, en donde > 50% del número de partículas totales de resina de novolac tiene un tamaño de partícula de > 15 μm y > 5% del número de partículas totales de resina de novolac tiene un tamaño de partícula de > 50 μm , en donde los tamaños de partícula son una medida de las partículas esencialmente secas, antes que éstas hayan estado en contacto extenso con agua o humedad, en donde la resina de novolac particulada tiene una temperatura de punto de goteo de > 127°C, y en donde la composición acuosa está esencialmente libre de disolvente orgánico.

40 Un aspecto de la invención es una composición acuosa que comprende una resina de novolac particulada que comprende partículas superiores a aproximadamente 50 μm y muestra una temperatura de punto de goteo elevada (como se mide mediante DIN ISO 2176) y un poliol. La composición acuosa puede estar en forma de una dispersión estable de resinas de novolac particuladas que después se pueden aplicar como una película o recubrimiento a un sustrato.

45 La estabilidad de la dispersión es un factor que se debe considerar cuando se adapta una dispersión para que sea ideal para uso(s) final(es) particular(es). La estabilidad se puede controlar eligiendo las propiedades de la fase particulada sólida así como de la fase continua. De este modo, la presente invención incluye el control de las propiedades de la resina de novolac y las propiedades del poliol y los métodos en los que se combinan los ingredientes de la dispersión. Las propiedades de la resina de novolac que se encontró que estaban más claramente conectados con la estabilidad/inestabilidad de la dispersión se miden en una única medición conocida como la temperatura de punto de goteo.

El punto de goteo es la temperatura a la cual una primera gota de muestra fundida (resina de novolac) cae fuera del manguito (2,8 mm de diámetro) de una copa pequeña que contiene la muestra examinada y que se calienta

lentamente. Para determinar este parámetro se usó el sistema Termo FP 900 equipado con la celda de punto de goteo FP 83HT, ambos de Mettler Toledo.

5 Se encontró que la medición de la temperatura del punto de goteo es más útil en la identificación de resinas de novolac adecuadas, ya que esta medición tiene en cuenta una variedad de características de las resinas de novolac, incluyendo el punto de fusión, el peso molecular, interacciones intra- e intermoleculares, etc. Preferentemente la temperatura del punto de goteo es superior a 127°C, más preferentemente es superior a 130°C, y lo más preferible es que sea superior a 133°C.

10 La estabilidad de la dispersión se determina mediante la medición del tiempo tras la formación de la dispersión en un recipiente transparente hasta que se forma al menos una capa que contiene una sola fase y se puede observar (visualmente). El recipiente que contiene la dispersión se mantiene bajo condiciones ambientales durante el ensayo. Como se menciona arriba, la estabilidad de la dispersión se puede adaptar dependiendo del uso que se pretenda. La dispersión se puede adaptar para mostrar al menos una estabilidad a medio plazo de al menos 5 horas y se puede preparar justo antes de la aplicación al sustrato. Además, la dispersión se puede adaptar para tener estabilidad a largo plazo de al menos 3 semanas, y es apropiada para la preparación mucho antes de la aplicación al sustrato. 15 Además, se encontró que si la composición inventiva se desestabiliza y se separa una capa de una sola fase, en muchos casos la dispersión se puede regenerar agitando, lo que "reinicia el reloj" con eficacia y la dispersión mostrará esencialmente la misma estabilidad que si estuviera recién preparada.

20 Se ha encontrado que las partículas de novolac presentan densidades variables. Dichas densidades variables pueden ser el resultado del proceso de fabricación, pero también pueden deberse a cambios que puede sufrir una partícula, p. ej. por absorción de humedad durante el envejecimiento. Así, la higroscopicidad de los novolacs se puede usar ventajosamente variando la densidad de las partículas de novolac y de este modo se pueden usar en las aplicaciones existentes, pero también en las novedosas.

25 Las partículas de novolac permanecen en estado sólido en la dispersión acuosa. Las resinas de novolac no son solubles en agua pero son solubles/ligeramente solubles en ciertos disolventes orgánicos. Como tal, la dispersión acuosa está esencialmente exenta de disolventes orgánicos (es decir, contiene menos de la cantidad de disolvente orgánico que afectaría adversamente a las propiedades de la dispersión estable, de modo que la dispersión estable no se podría usar comercialmente para preparar una película o recubrimiento). Preferentemente, hay menos del 0,01% en peso de disolvente orgánico basado en el peso de la dispersión.

30 Sin pretender ceñirse a la teoría, se cree que las modificaciones de las propiedades de la fase continua (en particular la densidad y la viscosidad) con las propiedades del polioli es particularmente eficaz para superar las dificultades de mantener las partículas en la dispersión sin asentamiento (formación de una capa con una sola fase).

Novolacs

35 En general, la presente invención tiene por objetivo la dispersión de partículas de novolac sólidas, es decir, novolacs que muestran una temperatura de transición vítrea muy por encima de la temperatura ambiente. Preferentemente, las partículas de novolac presentan un intervalo de temperatura de fusión elevado, de más de 100°C, preferentemente de más de 110°C. Preferentemente, las partículas de novolac presentan una baja distancia de flujo (cuando se mide según el Método de Distancia de Flujo, como se describe aquí más abajo). Más preferentemente, la distancia de flujo es inferior a 45 mm, incluso más preferentemente inferior a 30 mm, e incluso aún más preferentemente inferior a 24 mm, y lo más preferente es que sea inferior a 20 mm. Las partículas de novolac 40 adecuadas contienen resinas con un peso molecular promedio (Mw) superior a 3800 daltons, más preferentemente 4000 daltons y aún más preferentemente 4500-10000 daltons.

En la Tabla 1 inferior se muestran ejemplos de tales resinas apropiadas, todas las cuales están disponibles comercialmente en Dynea Oy. La Tabla 1 indica mediciones de las propiedades de lotes individuales de resinas de novolac (y estas propiedades variarán un tanto de un lote a otro).

45 Tabla 1

Novolac	Peso molecular Mw	Dist. de flujo [mm]	Punto de goteo [°C]
Prefere 888766R	6393	20	136,0
Prefere 824118D	9215	17,5	142,3
EXP 5E 8851	5432	24	134,2
Prefere 824440X	4651	30	133,1
Prefere 824439X	3737	46	126,2
Prefere 824441X	-	49	123,8

Prefere 824439X	3379	55	123,7*
Prefere 824441X	-	73	117,8*
Prefere 824442X	1982	110	105,8*

*- lotes comparativos de novolacs con una temperatura de punto de goteo fuera del intervalo inventivo

5 El contenido de novolac de la dispersión puede variar a lo largo de un intervalo amplio y se puede determinar un valor de ajuste previo para el uso futuro de la dispersión. Típicamente, la dispersión comprenderá más de un 1% en peso y puede comprender tanto novolac como sea posible para el mantenimiento de la dispersión, incluso teniendo una fase acuosa líquida continua. Típicamente puede ser adecuado hasta un 50% en peso (del peso total de la dispersión).

10 La resina de novolac puede incluir co-monómeros con P y F, mientras las propiedades superficiales de la partícula no cambien hasta el punto de que las partículas den una reducción no deseada de la estabilidad de las dispersiones (es decir, que las haga no apropiadas para la finalidad propuesta). Se prefiere que las resinas de novolac estén fabricadas solamente con P y F y ningún otro co-monómero. Estas resinas fabricadas solamente con P y F presentan un incremento en la temperatura del punto de goteo al aumentar los pesos moleculares. Son ejemplos no preferidos de co-monómeros que se pueden excluir de la presente invención, nonilfenol, aceite de parafina, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de silicona, aceite de madera, cera y estearato.

15 Idealmente, las resinas de novolac contienen sólo pequeñas cantidades de fenol libre. Preferentemente, las resinas de novolac contienen menos de aproximadamente el 5% en peso, más preferentemente menos del 1% en peso, y lo que más se prefiere es que contengan menos del 0,5% en peso de fenol basado en el peso de la resina.

Preferentemente, las resinas de novolac son moderadamente hidrófilas, es decir, presentan un ángulo de contacto (avance) con agua de entre unos 50°C a 60°C cuando se mide según el método de medición del ángulo de contacto, como se describe aquí abajo.

20 Las resinas de novolac se pueden usar en un estado totalmente curado o parcialmente curado. En una realización preferida, las resinas de novolac no están totalmente curadas y como tales pueden actuar como secuestrantes de formaldehído.

25 Una ventaja particular de la presente invención es la capacidad de mantener estables dispersiones de novolacs típicas disponibles industrialmente como novolacs molidos y así no se limita a partículas muy pequeñas de novolac, o a distribuciones de tamaño de partícula muy estrechas. Típicamente, las partículas de novolac presentan tamaños de partícula relativamente grandes. > 50% del número de partículas totales tiene un tamaño de partícula de >15µm, preferentemente > 50% del número de partículas totales tiene un tamaño de partícula de > 20µm. > 5% del número de partículas totales tiene un tamaño de partícula de > 50µm, preferentemente > 9% del número de partículas totales tiene un tamaño de partícula de > 50µm. Se pueden usar tamaños de partícula hasta aproximadamente 1,0 mm.

30 Se debe tener en cuenta que estos tamaños de partícula son una medida de las partículas esencialmente secas, antes de que éstas entren en contacto extenso con agua o humedad. Cuando se produce dicho contacto, los novolacs típicamente incorporan moléculas de agua dentro de su red polimérica, mostrando así cierto grado de hinchamiento, el cual se puede describir incluso mediante la formación de un estado gelatinoso, coincidiendo con un cambio de las propiedades características, incluyendo la densidad e hidrofiliidad.

35 No es inusual para las resinas de novolac que su contenido de humedad aumente con el contacto con agua o aire húmedo desde muy por debajo del 2% en peso para novolac "fresco" hasta el 6% o más tras el contacto. Además, tienden a formar aglomerados que pueden hacer difícil realizar la determinación del tamaño de partícula de las partículas primarias no aglomeradas. Sin embargo, si es necesario, el tamaño de partícula de las partículas en una solución acuosa se puede determinar apropiadamente usando métodos ópticos convencionales cuando las resinas de novolac se acaban de mezclar en la solución acuosa.

Poliololes

45 La presente invención se dirige a mantener dichas partículas de novolac apropiadas en una dispersión acuosa estable. Esto se consigue añadiendo un poliol a la fase continua acuosa, preferentemente antes de la adición de las partículas de novolac. Se ha observado que los poliololes son particularmente eficaces estabilizando la dispersión. El término "poliol" se usa en la presente invención para describir una molécula o polímero con más de un grupo hidroxilo.

Un requerimiento importante para el poliol es la ausencia de interacciones como reacciones químicas y/o con disolución de la resina de novolac.

50 El poliol tiene la ventaja de que se puede fabricar a partir de materias primas de carbohidratos renovables. Éstas incluyen oligosacáridos y polisacáridos como almidón nativo derivado de varias plantas (legumbres, patatas, maíz,

5 trigo, etc.), carbohidratos de bajo peso molecular (como monosacáridos y disacáridos); ácido algínico, agar agar, carragenina, tragacanto, goma arábiga, goma guar, xantana, karaya, maltodextrina, dextrina catiónica de grano (maíz), goma de tara, pectina, goma garrofin y similares. Cuando el poliol deriva de varias plantas como trigo, maíz y patata, el poliol no se tiene que aislar antes del uso en la composición acuosa, es decir, los productos crudos que contienen almidón se pueden usar conteniendo residuos de proteínas, polipéptidos, lípidos, etc. Los productos crudos que contienen almidón pueden ser, por ejemplo, glutenina o harina de trigo disponible comercialmente (German type 405, definición según DIN 10355) los cuales son mayoritariamente carbohidratos pero contienen también aproximadamente el 10% en peso de proteína.

10 Los almidones naturales tienen aproximadamente el 20-30% del almidón en la forma amilosa (con cadenas en espiral de residuos glucosa) con el balance de almidón como amilopectina (con cadenas ramificadas de residuos glucosa). Algunos almidones pueden alcanzar hasta un 70% de amilosa (como HYLON VII®, National Starch Food Innovation) mientras otros son esencialmente un 100% amilopectina, como almidón de maíz ceroso, almidón de patata ceroso, etc. Se prefiere usar un almidón con más del 80% de amilopectina, lo que se asume que tiene un incremento de la capacidad de las cadenas ramificadas de los residuos glucosa para empaquetarse (enredarse físicamente) alrededor de las partículas de novolac. Lo que más se prefiere es usar un almidón ceroso, esencialmente con casi el 100% de amilopectina (es decir, > 95% en peso o incluso > 98% en peso de amilopectina, basado en el peso total de almidón). Estos polioles los cuales actúan para enredar físicamente las partículas de novolac, actúan como un coloide protector. Además, las cadenas de amilosa se pueden retrogradar, es decir, cristalizar debido a la formación de puentes de hidrógeno, que pueden desestabilizar la dispersión.

20 Los carbohidratos de bajo peso molecular (es decir, menos de 1000 daltons), como los mono- y disacáridos tales como galactosa, sucrosa, lactosa, dextrina, glucosa y fructosa se pueden usar de forma ventajosa. Este tipo de polioles tiene un efecto significativo en la estabilidad de la dispersión mediante la modificación de la densidad de la fase acuosa continua como se trata detalladamente abajo.

25 También se pueden usar oligosacáridos y polisacáridos producidos microbiológicamente, como LEVAN® (un polímero de fructosa soluble en agua de elevado peso molecular, de Montana Polysaccharides Corp.)

También se pueden usar muchas materias primas insolubles renovables, como celulosa, glicógeno, pululano (derivados de, p. ej. *Aerobasidium pullulans*), laminarina (de especies de algas), liquenina (líquenes y musgos), quitina, quitosán, goma guar, inulina y similares. Los carbohidratos poliméricos varían en su solubilidad relativa en soluciones acuosas.

30 En el caso de que el carbohidrato sea tan insoluble que haga poco práctico preparar soluciones de dispersión, la solubilidad se puede incrementar solubilizando el carbohidrato en una reacción de hidrólisis usando medios ácidos, oxidantes, térmicos o enzimáticos. El tipo de enzima que hidroliza el carbohidrato puede ser cualquiera conocido por la técnica y se prefiere pulanasa (α -dextrin endo-1,6- α -glucosidasa) y/o α -amilasa (1,4- α -D-glucan-4-glucanohidrolasa). Se prefiere solubilizar el carbohidrato insoluble con un ácido promotor de hidrólisis. Para este procedimiento, se puede usar un ácido orgánico o inorgánico. Se prevé que el ácido promotor de hidrólisis sea cualquier ácido fuerte, pero es preferentemente HCl, H₂SO₄, HBr, H₃PO₄, HF, HNO₃ y HClO₄. Se prefiere más usar HCl. La concentración del ácido promotor de hidrólisis es 0,4 a 6,0 N. Preferentemente, la concentración es 0,5 a 4,5 N. La más preferida es una concentración de 0,5 a 3,0 N.

35 Sin pretender ceñirse a la teoría, la presente invención se basa en dos mecanismos de dispersión básicos.

40 Así, en un aspecto de la presente invención, se modifican las propiedades de la fase continua (especialmente la densidad y la viscosidad), reduciendo las diferencias de densidad entre las partículas y la fase continua. Sin embargo, incluso si las densidades de la fase continua y las partículas coinciden exactamente, esto puede no resultar en una dispersión estable, no sólo debido a la variación de la densidad partícula a partícula, sino también, entre otros efectos posibles, por la posible absorción de humedad de la partícula (bien del aire ambiental antes de ser añadida, o una vez se ha sumergido en la fase acuosa continua), cambiando de este modo su densidad y por tanto perturbando el equilibrio. Un aumento en la viscosidad de la fase continua puede, teóricamente, ralentizar la velocidad de asentamiento (o levantamiento). Sin embargo, estas velocidades pueden reducirse hasta un punto en el que puede considerarse estable para la aplicación de dispersiones de acuerdo con la presente invención. Dentro del presente contexto, no hay un requerimiento particular para el régimen de flujo de la partícula, es decir, el asentamiento de las partículas puede mostrar un comportamiento Newtoniano, o no Newtoniano, como pseudoplástico o dilatante, o un comportamiento tixotrópico o reotrópico, o viscoelástico.

45 Además, en un segundo aspecto de la presente invención, se ha encontrado que ciertos polioles son eficaces como estabilizantes de dispersión ya que modifican más que la densidad y/o la viscosidad. Dichos polioles también son conocidos como protectores de coloides, ya que están pensados para unirse (con enlace covalente, enlace iónico o enlace Van der Waals) con un extremo de su molécula a la partícula, mientras otro extremo de la molécula se extiende en la fase continua.

50 La cantidad de poliol puede variar significativamente para varios sistemas. Generalmente la cantidad no es crítica siempre que se consiga el efecto deseado de estabilización de la dispersión y se disperse una cantidad suficiente de

5 novolac. Así, los polioles que tienen pesos moleculares elevados, como coloides protectores tienen una concentración de al menos un 0,1% en peso (basado en el peso de los sólidos). Sin embargo, se prefiere que la cantidad de polioles de bajo peso molecular, como carbohidratos y mono- y disacáridos, tenga una concentración de al menos el 5% en peso (basado en el peso de los sólidos). Por otro lado, cantidades elevadas de estabilizador pueden crear dispersiones incluso más estables, lo que sin embargo puede no ser necesario para cierta aplicación, y que puede reducir la cantidad eficaz de novolacs en la dispersión, aumentando por tanto los costes generales. Así, el nivel de 55% en peso de poliol (basado en la base total de la fase continua – es decir, excluyendo el novolac) se considera un nivel límite superior práctico típico. Opcionalmente, y para ciertas aplicaciones preferentemente, el poliol puede ser una mezcla de dos o más componentes, que también puede presentar diferentes mecanismos de estabilización.

10 Como se menciona arriba, la densidad relativa de la fase continua respecto a la densidad de la resina de novolac es un factor que afecta la estabilidad de la dispersión. La fase continua (antes de la adición de partículas de novolac o tras la separación de estas partículas) presenta preferentemente densidades de más de 1 g/cm³, más preferentemente de más de 1,05 g/cm³. Abajo en la Tabla 3 se presenta una lista de densidades de soluciones acuosas que contienen cantidades variables de glucosa, solución de azúcar y maltodextrina.

Tabla 3

Concentración [% en peso]	Densidad de la solución de jarabe de glucosa	Densidad de la solución de azúcar	Densidad de la solución de maltodextrina
4	1,013	1,016	1,015
10	1,032	1,038	1,036
15	1,052	1,059	1,055
20	1,070	1,081	1,071
25	1,088	1,104	1,092
30	1,107	1,127	1,111
35	1,126	1,151	1,148
40	1,149	1,177	1,173
45	1,167	1,203	1,177
50	1,188	1,230	
55	1,209	1,258	
60	1,231	1,287	
63	1,251		
65	1,259		
70	1,279		

20 Como se menciona arriba, la viscosidad de la fase continua es un factor que afecta la estabilidad de la dispersión y en un mínimo puede servir para ralentizar el asentamiento de la fase sólida discontinua dispersada con aumento de viscosidad. Preferentemente, la fase continua (antes de la adición de partículas de novolac o tras la separación de estas partículas) presenta una viscosidad determinada según DIN 53211 (método de copa DIN, usando un orificio de 4 mm de diámetro, como se describe aquí a continuación) de al menos 10 seg, más preferentemente al menos 20 seg.

25 Otra forma de medir la viscosidad es mediante el método de caída de bola (también conocido como “viscosimetría de Höppler”, como se describe aquí a continuación). Como se muestra en la Tabla 4 siguiente, la viscosidad aumenta típicamente al aumentar el poliol, sin embargo, la viscosidad global de una solución que contiene más de un tipo de poliol puede mostrar sinergismo.

Tabla 4: Viscosidad del agua con azúcar añadido y/o almidón de maíz ceroso @25°C

Poliol	Contenido (% en peso)	Viscosidad (mPas)
Ninguno (agua pura)		1,07
Azúcar	15	1,49
	30	2,82
	55	22
Almidón de maíz ceroso	2	19,2
	4	505
	6	2907
Azúcar y almidón de maíz ceroso	27,5 y 2	51,8

Otros aditivos

5 En una realización, la dispersión inventiva consiste en poliol(es), agua, partículas de resina de novolac e impurezas. Sin embargo, en una realización, la dispersión inventiva comprende otros aditivos que no reducen la estabilidad de la dispersión hasta un punto que hace la dispersión poco práctica para el uso pretendido.

Proceso de preparación de dispersiones

10 Un aspecto de la presente invención es un proceso para la preparación de la composición acuosa que comprende partículas de resina de novolac con partículas individuales con un tamaño superior a aproximadamente 50 µm (lo que se explica detalladamente arriba) y presenta una temperatura de punto de goteo de más de 127°C, comprendiendo dicho proceso las etapas de: mezcla de al menos un poliol con agua y partículas de novolac en cualquier orden. En el caso de que a menos un poliol sea del tipo que actúa como un coloide protector (como almidones con elevado contenido en amilopectina), se prefiere mezclar primero al menos un poliol con agua, opcionalmente calentando la mezcla, y después añadiendo dichas partículas de novolac a la mezcla. Por el contrario, si al menos un poliol es del tipo que actúa como un modificador de la densidad (tales como monosacáridos), al menos el poliol se puede añadir a agua o a una mezcla de agua y las partículas de resina de novolac. Además, se prefiere que cuando las partículas de resina de novolac se combinen primero con agua, al menos el poliol se añada poco después (es decir, la mezcla está “recién preparada”) para evitar hinchamiento/gelificación significativa de las partículas de resina de novolac.

20 El proceso se puede realizar completamente a temperaturas inferiores a 30°C, sin embargo, si se usa el calentamiento para facilitar la mezcla/solubilización, la mezcla se puede calentar hasta 100°C, preferentemente 90-100°C. Además, se prefiere mantener la temperatura muy por debajo del punto de fusión de la resina de novolac, de modo que se pueda obtener una dispersión estable sin la combinación de novolac.

25 Se pueden usar resinas de novolac disponibles comercialmente o las resinas de novolac se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos. El método de formación de las partículas no está particularmente limitado e incluye en molido de las resinas.

Aplicación de dispersiones estables de novolacs a sustratos

Los novolacs se pueden aplicar como una dispersión acuosa con baja viscosidad en varios recubrimientos y aplicaciones adhesivas. Por ejemplo, como aglutinantes para fibra de vidrio, productos de aislamiento, materiales agrícolas/hortícolas, materiales lignocelulósicos (papel y madera), etc.

30 Para la aplicación como aglutinante termoplástico en tableros de fibra de baja densidad, se formó una dispersión mezclando 20,62% de sucrosa, 1,5% de almidón de maíz ceroso, 52,88% de agua y 25% de partículas de novolac molidas con un punto de goteo de 135°C y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 30 µm con una distribución de tamaño de partícula desde aproximadamente 0,9 µm hasta aproximadamente 100 µm. El contenido sólido de la dispersión (determinado como se describe aquí a continuación) fue 47,12% y la viscosidad se determinó a 75 mPas (Viscosidad cono/plato). La dispersión es estable al menos durante 30 días a condiciones ambientales. Presenta un pH de entre 5 y 7, y está esencialmente libre de fenol y formaldehído (< 0,1%). Como el novolac fue esencialmente una resina no curada, podría funcionar como secuestrante de formaldehído después de que se hayan formado los tableros de baja densidad usando dicha dispersión.

40 Para aplicaciones de recubrimiento, la dispersión estable se puede aplicar a una superficie, como metal, vidrio y papel, y el agua de la dispersión se puede secar con o sin vacío y temperaturas apropiadas. Después o al mismo tiempo el recubrimiento se tiene que tratar con temperaturas que son preferentemente al menos el punto de fusión

de la resina de novolac, más preferentemente por encima del punto de fusión de la resina, formando por tanto una película de novolac.

De forma similar, una dispersión estable se puede aplicar a estructuras fibrosas tales como productos no tejidos o fibra de vidrio o materiales de lana mineral a una concentración no volátil de al menos un 5% y el agua se puede secar bajo las condiciones descritas en el párrafo anterior, de forma que el aglutinante de novolac se concentra formando así puntos de aglutinante.

Ejemplos

La resina de novolac usada en los Ejemplos tiene las propiedades mostradas en la Tabla 5 siguiente:

Tabla 5

Novolac	Prefere 888766R	EXP 5E8851	Prefere 824118D	Prefere 824440X	Prefere 824441X
Punto de goteo	136°C	134,2°C	142,3°C	133,1°C	117,8°C
Fenol libre	0,32%	0,15%	0,30%	0,29%	0,3%
Molido	Línea de producción Molino Condux	Línea de producción Molino Condux	Línea piloto Molino Condux	Laboratorio Molino de bolas	Línea piloto Molino Condux
Distribución de tamaño de partícula	0,9-122 µm	0,9-102 µm	0,9-146 µm	0,9-294 µm	0,9-122 µm
Promedio de tamaño de partícula	20 µm	21 µm	23 µm	52 µm	20 µm
% en peso de partículas > 50 µm	11,67%	9,2%	13,22%	52,02%	5,77%
% en peso de partículas < 32 µm	69,89%	70,46%	67,17%	38,25%	77,32%
% en peso de partículas < 63 µm	94,35%	96,34%	92,94%	53,31%	97,73%
% en peso de partículas < 90 µm	99,05%	99,68%	98,41%	62,47%	99,74%
Usado en el ejemplo	Ejemplos inventivos 1, 2, 12, 15 y 16 y Ejemplo comp. 2	Ejemplos inventivos 3, 9, 10, 11 y 17	Ejemplos inventivos 4-8 y 14 y Ejemplo comp. 1	Ejemplo inventivo 13	Ejemplo comp. 3

Ejemplo inventivo 1

60 g de almidón de maíz ceroso (Meritena 300, Tate&Lyle) se añaden a 1440 g de agua bajo agitación. La mezcla se calienta a 80-90°C bajo agitación y se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. La mezcla se enfría por debajo de 20°C y después se añaden bajo agitación 500 g de novolac finamente molido (Prefere 88 8766R de Dynea Erkner GmbH, ver Tabla 5). La dispersión se homogeneiza y se agita durante 10 minutos adicionales. La viscosidad (Höppler, 20°C, DIN 53015) fue 521 mPas. Las características (porcentaje no volátil y datos de estabilidad) se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 2

10 g de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill) se añaden a 480 g de agua bajo agitación. La mezcla se calienta a 80-90°C bajo agitación y se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. La mezcla se enfría a 15-20°C y después se añaden bajo agitación 480 g de novolac finamente molido (Prefere 88 8766R de Dynea Erkner

GmbH, ver Tabla 5). La dispersión se homogeneiza. La viscosidad (Rheostress 25°C) fue 261 mPas. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Se encontró también que si el Ejemplo 2 se repite esencialmente excepto en que se añade un 1% de hexametileno tetraamina (endurecedor de novolac), la estabilidad de la dispersión no se altera dramáticamente.

- 5 La Fig. 1 es una dispersión del Ejemplo 2 que está recién preparada y la Fig. 2 es esencialmente la misma dispersión que en la Fig. 1, excepto en que la dispersión se ha envejecido 6 días.

Ejemplo inventivo 3

- 10 420 kg de agua se mezclaron con 5 kg de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill) y se calentó a 85°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Después se añadieron 325 kg de azúcar y cuando se disolvió completamente el azúcar se enfrió el lote a 15-23°C. 250 kg de novolac molido (EXP 5E8851, Dynea Erkner GmbH) que se caracteriza de acuerdo con la Tabla 5, se añadieron paso a paso y se homogeneizaron mediante agitación durante 1 hora a 22°C. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 4

- 15 Una mezcla consistente en 1,5% en peso de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill) y 52,88% en peso de agua se calienta a 98°C durante 10 minutos. Después se añade un 20,62% en peso de azúcar a la mezcla caliente. El azúcar se deja disolver bajo agitación. Cuando la mezcla se enfría a 21-23°C, 25% en peso de novolac molido (Prefere 82 4118D, Dynea Oy, ver Tabla 5) se agita bajo la fase líquida hasta que toda la mezcla es homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 5

- 20 En 1669 g de agua se añaden 7,02 g de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill) y se calienta a 82-85°C durante 15 minutos. 1833,98 g de azúcar se disuelven en la mezcla mientras se enfría a 20-25°C. Después se añaden 1170 g de novolac molido (Prefere 82 4118D, Dynea Oy, ver Tabla 5). La dispersión se agita hasta que es homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 6

- 25 0,105 kg de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill) se mezclaron con 2,439 kg de agua y se hirvió durante 5 minutos. Se añaden 0,965 kg de azúcar y la mezcla se enfría a 21-24°C. 1,170 kg de novolac molido (Prefere 82 4118D, Dynea Oy, ver Tabla 5) se agitan en la fase líquida hasta que se forma una dispersión homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 7

- 30 Una solución de almidón en agua se prepara disolviendo 140,4 g de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill) en 1614,6 g de agua y se calienta a 85-95°C. La solución se mantiene a esta temperatura durante 20 minutos y se enfría antes del uso a 18-23°C.

Separadamente, una solución de azúcar se prepara disolviendo 965,25 g de azúcar en 789,75 g de agua a una temperatura de 50-55°C. La solución se enfría a 18-23°C antes del uso.

- 35 1,755 kg de solución de almidón en agua (8% en peso) se mezclan con 1,755 kg de solución de azúcar (55% en peso) a 25°C. A esta mezcla se añaden 1,170 kg de novolac molido (Prefere 82 4118D, Dynea Oy, ver Tabla 5) y se agita hasta que la dispersión es homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 8

- 40 41,25% en peso de azúcares se disuelven en 33,75% en peso de agua a 60-63°C. Tras enfriar a 18-22°C, novolac al 25% en peso (Prefere 82 4118D, Dynea Oy, ver Tabla 5) se agita hasta obtener una dispersión homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 9

- 45 En una solución de proteína de trigo de bajo peso molecular que contiene compuestos naturales en agua con un contenido en sólido del 40%, se añade novolac (EXP 5E8851, Dynea Erkner GmbH, ver Tabla 5), en una cantidad para obtener una concentración del 25% en peso de novolac basado en el peso de la solución, a 23°C y se agita hasta la homogeneización completa. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 10

- 50 En 140 g de una solución de proteína de trigo de bajo peso molecular que contiene compuestos naturales en agua con un contenido en sólido del 49,5%, se añaden 60 g de novolac molido (EXP 5E8851, ver Ejemplo 3 y Tabla 5)

para dar una concentración del 30% en peso de novolac basado en el peso de la solución, a 23°C y se agita hasta la homogeneización completa. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 11

- 5 53,34 g de novolac molido (EXP 5E8851, Dynea Erkner GmbH, ver Ejemplo 3 y Tabla 5) se agitan en una mezcla consistente en 80 g de una solución de azúcar al 55% en peso y 80 g de una mezcla 4% en peso de harina de trigo (tipo 405) en agua a 23-25°C hasta que la dispersión es homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 12

- 10 94,5 g de C*Sweet 01407 (Cargill) se mezclan bien con 55,5 g de agua. A 24-25°C, 49,95 g de novolac (Prefere 888766R, Dynea Erkner GmbH, ver Ejemplo 1 y Tabla 5) se agitan en la fase líquida hasta que la dispersión se vuelve homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 13

- 15 60 g de novolac (Prefere 82 4440X, Dynea Oy, ver Tabla 5), molido en el molino de bolas, se agitan en una solución de 73,5 g de azúcar en 66,5 g de agua, la cual se enfría a 20-23°C antes del uso. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 14

- 20 Se añade almidón de maíz ceroso (Meritena 300, Tate&Lyle) a agua para obtener una solución de almidón de maíz ceroso al 4% en peso. La mezcla se calienta a 95°C y se mantiene a esta temperatura durante 10 minutos y después se enfría a 18-22°C. Separadamente, se prepara una solución de azúcar al 55% en peso combinando azúcar y agua. 35,11 g de la solución de almidón de maíz ceroso al 4% en peso se combinan con 35,11 g de la solución de azúcar al 55% en peso. Bajo agitación se añaden 46,80 g de novolac molido (Prefere 82 4118D, Dynea Oy, ver Tabla 5) a 18-20°C. La dispersión se agita hasta que es homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 15

- 25 0,3 g de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill) y 0,3 g de matodextrina (C*Dry MD 01958, Cerestar) se mezclan en 14,4 g de agua y se calientan a 95°C durante 15 minutos. La mezcla se enfría a 20°C y después se añaden 5 g de novolac molido (Prefere 888766R, Dynea Erkner GmbH, ver Tabla 5) y la dispersión se agita hasta que es homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

Ejemplo inventivo 16

- 30 0,45 g de dextrina de maíz catiónica (C*Film MS 05978, Cerestar) se mezclan con 14,4 g de agua y 0,15 g de almidón de maíz ceroso (C*Gel 04201, Cargill). Tras calentar a 85-92°C durante 20 minutos, la mezcla se enfría a 17-23°C. Después 5 g de novolac molido (Prefere 888766R, Dynea Erkner GmbH, ver Tabla 5) se agitan en la fase líquida hasta que la dispersión es homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

- 35 Ejemplo inventivo 17

60 g de solución que contiene 1% de almidón de maíz ceroso (Meritena 300, Tate&Lyle) se preparó calentando a 100°C y manteniendo así durante 5 minutos. Tras enfriar a 16-20°C, 40 g de novolac molido (EXP 5E8851, Dynea Erkner GmbH, ver Ejemplo 1 y Tabla 5) se agitan en la solución de almidón hasta que la dispersión se vuelve homogénea. La dispersión se mantiene estable como máximo durante 14 horas.

- 40 Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 siguientes son realizaciones no preferidas de la invención.

Ejemplo Comparativo 1

- 45 Una solución de proteína de trigo de bajo peso molecular que contiene compuestos naturales en agua con un contenido en sólido del 25% se neutraliza usando NaOH (1N). A 22-25°C, a 50 g de esta solución se añaden 12,5 g de novolac molido (Prefere 82 4118D, Dynea Oy, ver Ejemplo 4 y Tabla 5). Esta dispersión se mantiene estable sólo durante algunas horas. Se puede observar sedimentación tras 6 horas de almacenamiento a condiciones ambientales.

Ejemplo Comparativo 2

3,33 g de novolac molido (Prefere 888766R, Dynea Erkner GmbH, ver Ejemplo 1 y Tabla 5) se agitan en 10 g de solución de maltodextrina al 35% en peso (C*Dry MD 01958, Cerestar) (que ha sido pre-tratada a 90°C durante 10

min) a temperatura de 20-24°C hasta que la dispersión se vuelve homogénea. El porcentaje no volátil y los datos de estabilidad se indican abajo en la Tabla 6.

El siguiente Ejemplo Comparativo 3 se encuentra fuera de la invención.

Ejemplo Comparativo 3

5 Se repite esencialmente el mismo procedimiento que se describe arriba para el Ejemplo Inventivo 4 excepto en que la resina de novolac Prefere 82 4118D se sustituye por una resina de novolac Prefere 82 4441X (Dynea Oy) con bajo punto de goteo.

10 Específicamente, se añade almidón de maíz ceroso (Meritena 300, Tate&Lyle) a agua para obtener solución de almidón de maíz ceroso al 4% en peso. La mezcla se calienta a 95°C y se mantiene a esta temperatura durante 10 minutos y después se enfría a 18-22°C. Separadamente, se prepara una solución de azúcar al 55% en peso mediante la combinación de azúcar y agua. 35,11 g de solución de almidón de maíz ceroso al 4% en peso se combinan con 35,11 g de solución de azúcar al 55% en peso. Bajo agitación se añaden 23,41 g de novolac molido (Prefere 82 4441X, Dynea Oy, punto de goteo 117,8°C, ver Tabla 1) a 18-20°C. La mezcla de agita. El novolac coagula y no se puede obtener ninguna dispersión.

15 Tabla 6 – Detalles de la composición de los ejemplos

Ejemplo	Azúcar [%]	Almidón de maíz ceroso [%]	Agua [%]	Novolac [%]	Otros [%]	No volátiles [%]	Estabilidad
Inventivo 1	-	3,0	72,0	25		27,6%	Al menos 3 semanas
Inventivo 2	-	1	49	49		50%	Como máximo 3 semanas
Inventivo 3	34,3	0,5	40,2	25		58,5%	Al menos 6 meses
Inventivo 4	20,62	1,50	52,88	25		47,6%	Al menos 6 meses
Inventivo 5	39,18	0,15	35,67	25		64,6%	Al menos 3 meses
Inventivo 6	20,62	2,25	52,13	25		49,0%	Al menos 6 meses
Inventivo 7	20,62	3,0	51,38	25		47,7%	Al menos 6 meses
Inventivo 8	41,25	-	33,75	25		68,4%	Al menos 3 meses
Inventivo 9			45	25	Compuestos de trigo [30]	54,9%	Después de 1 día, capa superior de agua
Inventivo 10			35,35	30	Compuestos de trigo [34,65]	64,7%	Como máximo 3 semanas
Inventivo 11	20,62		52,88	25	Compuestos de trigo [1,50]	47,2%	Después de 2 días, capa superior de agua
Inventivo 12		-	27,76	24,98	Jarabe de glucosa [47,26]	64,2%	Después de 3 días, capa de agua al fondo
Inventivo 13	36,75	-	33,25	30		67,7%	Después de 2 días, capa de

							agua al fondo
Inventivo 14	16,5	1,2	42,3	40		57,8%	Como máximo 2 semanas
Inventivo 15	-	1,5	72	25	Maltodextrina [1,5]	-	Como máximo 1 día
Inventivo 16	-	2,25	72	25	Dextrina de maíz catiónica [0,75]	-	Como máximo 5 días
Inventivo 17	-	0,6	59,4	40		40,1%	Como máximo 14 horas
Comparativo 1			60	20	Compuestos de trigo [20]	39,8%	Como máximo 1 hora
Comparativo 2	-		48,76	24,98	Maltodextrina [26,25]	-	Como máximo 6 horas
Comparativo 3	20,62	1,5	52,88	25		-	No se obtiene dispersión

Los fragmentos de novolac molido son partículas sólidas irregulares. Sorprendentemente, después de ser dispersadas en la solución de almidón, parece que están encapsuladas por el almidón ceroso formando formas esféricas y de este modo se obtiene una dispersión pura. (Ver figuras 1 y 2)

- 5 Esta dispersión es estable durante un tiempo prolongado y combina las ventajas de un novolac con las ventajas de aplicación del uso de agua como disolvente.

La descripción de los métodos de formación de las resinas de novolac y la descripción de las resinas de novolac y las composiciones de resina de novolac como se describe en las referencias citadas arriba se incorporan aquí como referencia.

- 10 Describiéndose de este modo la invención, resultará obvio que la misma se puede variar de muchas maneras.

Métodos de ensayo

Todos los métodos de ensayo, a menos que se especifique de otro modo, se realizan a condiciones ambientales.

Distribución de tamaño de partícula

- 15 El tamaño de partícula de partículas de novolac esencialmente secas no dispersadas se puede llevar a cabo adecuadamente mediante análisis de difracción láser, usando un equipo de Sympatec (sensor: Helos; dispersor para sustancias secas: Rodos). El intervalo de medición se determina usando R4 ((0,5(0,9)-350 µm). La medición se llevó a cabo con pre presión de 1,5 bar y condiciones de disparo de densidad óptica del 1,5%. Los resultados de la medición se analizan en la Tabla 5.

- 20 En el contexto presente, el tamaño de partícula se refiere a las partículas primarias. Se debe tener en cuenta que tanto en el caso de análisis seco como húmedo, varias o muchas partículas pueden formar grupos de partículas o agregados. Éstos se deben ignorar en las mediciones.

Tabla 7

A menos que se especifique lo contrario, se usaron los ensayos siguientes:		
<i>Método</i>	<i>Referencia estándar</i>	<i>Comentarios/parámetros del ensayo específico</i>
Método de distancia de flujo	DIN EN ISO 8619	3 g de novolac + 0,3 g de hexametilentetramina, 125°C, 3 min 0°, 30 min 60°
Punto de goteo FP 83 Mettler Toledo	DIN ISO 2176	Según el manual de usuario de Mettler Toledo FP900

ES 2 452 823 T3

Contenido de fenol libre	DIN EN ISO 8974	Cromatografía de gases
Contenido de agua de novolacs en polvo	DIN 53715	Método según Karl Fischer
Determinación de M_w		Equipo GPC Polymer Laboratories, Software PL GPC; condiciones: set de columnas 3x PLgel 300x7,5 mm; 5 μ m; 50,100,1000A; solvente: THF, 35°C, velocidad de flujo 0,6, detector: HP MWD 1050, 280nm, estándar: poliestireno
Ángulo de contacto		Equipo "Krüss" G40, ángulo de contacto del agua
Medición de la densidad del líquido	DIN EN ISO 3675	Hidrómetro, 20°C
Viscosidad para fase estacionaria (Höppler)	DIN EN ISO 12058-1	Viscosímetro con caída de bola 20°C
Viscosidad de dispersión	DIN 53211	Tiempo de flujo en copa DIN, 20°C
Viscosidad (cono/plato)	DIN EN ISO 3219	Equipo "Thermo Fisher Scientific, RS1", Software RheoWin, condiciones: cono/plato; espacio de 105 μ m; sensor: C35/2°T; rotación, velocidad de corte: 2000/seg, 25°C
Contenido sólido	DIN EN ISO 3251	3 g; 1 h; 135°C
Tamaño de partícula		Análisis de difracción láser usando un Sympatec (Helos, Rodos)

REIVINDICACIONES

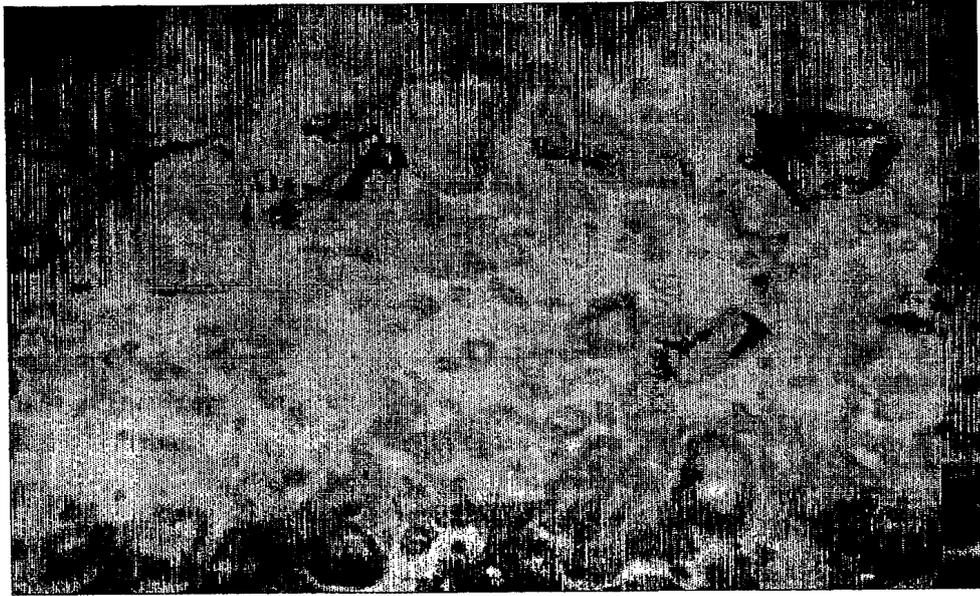
1. Un método para la preparación de una composición acuosa de resina de novolac particulada que comprende:

5 combinar un carbohidrato, partículas de resina de novolac sólidas y agua, en cualquier orden, en donde > 50% del número de partículas totales de resina de novolac tiene un tamaño de partícula de > 15 μm y > 5% del número de partículas totales de resina de novolac tiene un tamaño de partícula de > 50 μm , en donde los tamaños de partícula son una medida de partículas esencialmente secas, antes que éstas hayan estado en contacto extenso con agua o humedad, en donde la resina de novolac particulada tiene una temperatura de punto de goteo de > 127°C, y en donde la composición acuosa está esencialmente libre de disolvente orgánico.

10
2. El método según la reivindicación 1, en el que la composición acuosa es una dispersión estable de la resina de novolac particulada.
3. El método según la reivindicación 1, en el que el carbohidrato se combina con agua hasta que el carbohidrato se mezcla a fondo en el agua y después se añaden las partículas de resina de novolac a la mezcla.

15
4. El método según la reivindicación 3, en el que el carbohidrato se combina con agua y la mezcla se calienta al menos a 50°C.
5. El método según la reivindicación 4, en el que la mezcla se enfría a temperatura ambiente antes de añadir las partículas de resina de novolac a la mezcla.
- 20 6. El método según la reivindicación 1, en el que las partículas de novolac tienen una temperatura de fusión de > 100°C, una distancia de flujo de < 45 mm y un peso molecular promedio (M_w) de > 3800 daltons.
7. El método según la reivindicación 1, en el que el carbohidrato se selecciona del grupo consistente en almidón ceroso y un carbohidrato de bajo peso molecular de un peso molecular inferior a 1000 Daltons.
8. El método según la reivindicación 1, en el que el carbohidrato es una mezcla de dos o más componentes.
- 25 9. El método según la reivindicación 1, en el que el carbohidrato que se combina con partículas de resina de novolac y agua se añade como un producto con almidón que comprende proteína.
10. El método según la reivindicación 1, en el que el carbohidrato está en una concentración de 0,1-55% en peso basado en el peso de la composición acuosa excluyendo el peso del novolac.
11. El método según la reivindicación 1, en el que la composición acuosa comprende también proteína.

30



Dispersión recién preparada

Fig.1



Dispersión después de 6 días

Fig.2