

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 709**

51 Int. Cl.:

**C08L 61/06** (2006.01)

**C08L 59/00** (2006.01)

**C08K 5/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2005 E 05788263 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 1847568**

54 Título: **Composición de resina termoendurecible, material de moldeo de resina termoendurecible y objeto curado obtenido a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**27.12.2004 JP 2004378191**

**29.03.2005 JP 2005096500**

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

**10.08.2015**

73 Titular/es:

**SUMITOMO BAKELITE COMPANY, LTD. (100.0%)  
5-8, Higashishinagawa 2-chome Shinagawa-ku  
Tokyo 140-0002, JP**

72 Inventor/es:

**HORIE, MASAYASU;  
TOKUNAGA, YUKIO y  
FURUHARA, SHIGEYOSHI**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 542 709 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición de resina termoendurecible, material de moldeo de resina termoendurecible y objeto curado obtenido a partir de los mismos.

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible y a un compuesto de moldeo de resina termoendurecible.

10

**Técnica anterior**

Entre las resinas fenólicas se incluyen 1) resinas fenólicas de tipo novolac termoplásticas y 2) resinas de resol termoendurecibles. Las resinas fenólicas de tipo novolac se utilizan como composición de resina fenólica termoendurecible añadiéndoles un agente de curado (en muchos casos se utiliza la hexametilentetramina como agente de curado). Tienen diversas propiedades excelentes, tales como resistencia al calor, resistencia mecánica y propiedades eléctricas, y se utilizan en diversas aplicaciones, tales como compuestos de moldeo, hojas laminadas y adhesivos.

15

20

25

30

Sin embargo, debido a la dependencia de la baja temperatura que presenta la velocidad de curado, las composiciones de resina fenólica termoendurecible convencionales tienen el siguiente problema. En un método de moldeo, tal como moldeo por inyección, por ejemplo, si se utiliza para el moldeo una composición de resina con una velocidad de curado elevada a la temperatura de moldeo con el propósito de reducir el tiempo de producción dentro de un proceso de moldeo, el curado de la resina fundida es promovido a una temperatura inferior a la temperatura de moldeo cuando se funde la composición de resina. Por lo tanto, la estabilidad térmica de la resina se deteriora, provocando el problema de que la serie de condiciones necesarias para el moldeo está estrictamente limitada, hasta el punto de afectar a la procesabilidad del moldeo. Por otra parte, considerando la estabilidad térmica de la resina, si se utiliza una composición de resina con una velocidad de curado baja a una temperatura inferior a la temperatura de moldeo a la que se funde la composición de resina, la velocidad de curado a la temperatura de moldeo también disminuye, reduciéndose la productividad. Por consiguiente, resulta muy deseable una composición de resina termoendurecible con un buen equilibrio entre la productividad y la procesabilidad de moldeo, que presente una velocidad de curado elevada a la temperatura de moldeo, permita reducir el tiempo de producción y sea estable sin curar a una temperatura inferior a la temperatura de moldeo a la que se funde la composición de resina.

35

40

En una composición de resina de este tipo, a fin de aumentar la velocidad de curado de dicha composición de resina fenólica termoendurecible, hasta el momento se han utilizado una resina fenólica de tipo novolac de alto peso molecular (por ejemplo, véase las páginas 2 a 4 de la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública (JPA) No. 2001-40177) o una resina fenólica de tipo orto novolac (por ejemplo, véase las páginas 2 a 3 de JP-A No. Hei. 8-302158); sin embargo, sus efectos son insuficientes.

45

Se ha propuesto la adición de un ácido orgánico como acelerador de la descomposición de la hexametilentetramina, que se utiliza como agente de curado, como método para aumentar la velocidad de curado; sin embargo, sus efectos también son insuficientes.

El documento JP 2004-269856 da a conocer una composición de resina termoendurecible, un material de moldeo de resina termoendurecible y un producto curado obtenido a partir del mismo, en los que la composición comprende un catalizador de curado que presenta un grupo ácido sulfónico aromático.

50

**Descripción de la invención**

Problemas que pretende resolver la invención

La presente invención da a conocer una composición de resina termoendurecible con una excelente estabilidad térmica y que presenta una velocidad de curado extremadamente elevada, así como un compuesto de moldeo de resina termoendurecible obtenido a partir de la misma.

55

**Medios para resolver los problemas**

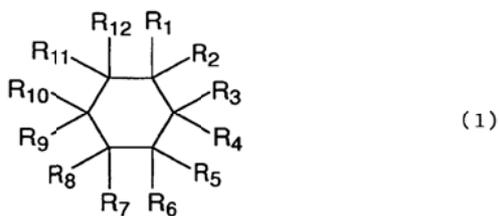
En el contexto de la presente invención se ha descubierto que la velocidad de curado térmico de una composición de resina que contiene una resina fenólica de tipo novolac y una resina de poliacetal aumenta extremadamente haciendo que la resina de poliacetal actúe como agente de curado de la resina fenólica de tipo novolac y utilizando un compuesto de ciclohexilo como catalizador de curado. Como resultado de la realización de diligentes investigaciones adicionales, finalmente se obtuvo la presente invención.

60

65

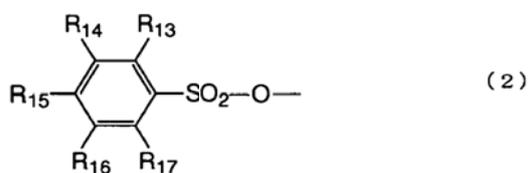
La presente invención es una composición de resina termoendurecible que comprende una resina fenólica de tipo novolac, una resina de poliacetal y un catalizador de curado que se representa por la fórmula general (1),

Fórmula química 1



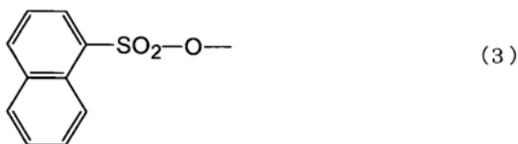
5 En esta fórmula, cada grupo R<sub>1</sub> a R<sub>12</sub> representa cualquier grupo de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo y un grupo representado por las siguientes fórmulas (2) a (4). Dos o más de entre los grupos R<sub>1</sub> a R<sub>12</sub> son un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4), y pueden ser idénticos o distintos.

10 Fórmula química 2

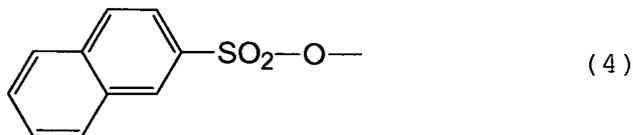


15 En esta fórmula, cada grupo R<sub>13</sub> a R<sub>17</sub> representa cualquier grupo de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo nitro, un grupo nitroso, un grupo sulfónico, un grupo carboxilo, un grupo ciano, un grupo amino, un grupo amonio, un grupo trialquilamonio y un grupo representado por las siguientes fórmulas (5) o (6);

20 Fórmula química 3



25 Fórmula química 4

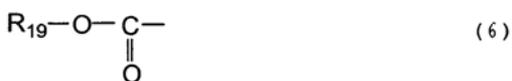


Fórmula química 5



30 En esta fórmula, R<sub>18</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono.

35 Fórmula química 6

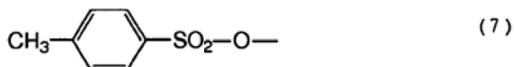


En esta fórmula, R<sub>19</sub> representa un grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono.

En la composición de resina termoendurecible, a fin de aumentar la velocidad de curado, el catalizador de curado es un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>, un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub>, un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub> y R<sub>7</sub>, o un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>9</sub>.

En la composición de resina termoendurecible, a fin de aumentar adicionalmente la velocidad de curado, el grupo representado por la fórmula (2) es, preferentemente, un grupo representado por la siguiente fórmula (7).

Fórmula química 7



En la composición de resina termoendurecible, a fin de aumentar la velocidad de curado en muy alto grado, el catalizador de curado representado por la fórmula general (1) es, preferentemente, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo o tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3,5-triilo.

La composición de resina termoendurecible contiene, preferentemente, entre 10 y 30 partes en peso de la resina de poliacetil con respecto a 100 partes en peso de la resina fenólica de tipo novolac.

En la composición de resina termoendurecible, a fin de aumentar la velocidad de curado en muy alto grado, la resina fenólica de tipo novolac es, preferentemente, una resina de fenol-formaldehído de tipo novolac obtenida por reacción de fenoles con formaldehídos.

En la composición de resina termoendurecible, la resina fenólica de tipo novolac tiene, preferentemente, una conductividad eléctrica de extracto acuoso de 50 μS/cm o menor.

La presente invención también se refiere a un compuesto de moldeo de resina termoendurecible que comprende la composición de resina termoendurecible y un material de carga.

La composición de resina termoendurecible o el compuesto de moldeo de resina termoendurecible según la presente invención se pueden utilizar para formar un producto curado.

### Efecto de la invención

Según la presente invención, se puede obtener una composición de resina termoendurecible con una velocidad de curado extremadamente elevada. Dicha composición se utiliza adecuadamente en aplicaciones tales como compuestos de moldeo, hojas laminadas y adhesivos, en los que se ha utilizado convencionalmente una composición de resina fenólica termoendurecible. Además, un producto curado obtenido a partir de la misma resulta adecuado para aplicaciones tales como piezas de automóvil, piezas electromecánicas o componentes eléctricos y electrónicos.

### Mejor modo de poner en práctica la invención

A continuación, se describe con mayor detalle el mejor modo de poner en práctica la composición de resina termoendurecible y el compuesto de moldeo de resina termoendurecible según la presente invención.

En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible que comprende una resina fenólica de tipo novolac, una resina de poliacetil y un catalizador de curado, representada por la fórmula general (1), y se puede obtener una composición de resina termoendurecible con una velocidad de curado extremadamente elevada que comprende dichos componentes. La presente invención también se refiere, en un aspecto, a un compuesto de moldeo de resina termoendurecible que comprende dicha composición de resina termoendurecible y un material de carga. Se puede obtener un producto curado mediante el curado de dicha composición de resina termoendurecible o dicho compuesto de moldeo de resina termoendurecible.

La resina fenólica de tipo novolac utilizada en la presente invención se puede obtener haciendo reaccionar fenoles con formaldehídos en presencia o ausencia de un catalizador, y puede ser de tipo novolac aleatorio o de tipo de alto contenido de orto novolac. Para aumentar la velocidad de curado de dichas resinas, resulta preferente utilizar fenol, cresol, xilenol o naftol como fenol y utilizar formaldehído o paraformaldehído como aldehído. Para aumentar la velocidad de curado en muy alto grado, de la forma más preferente se utiliza una resina de fenol-formaldehído de tipo novolac obtenida haciendo reaccionar un fenol como fenol con un formaldehído como aldehído.

En la resina fenólica de tipo novolac, resulta preferido que el contenido de impurezas iónicas sea menor. Si el contenido de impurezas iónicas está representado por la conductividad eléctrica de extracto acuoso, resulta preferente una resina fenólica de tipo novolac con una conductividad eléctrica de extracto acuoso de 50  $\mu\text{s}/\text{cm}$  o menor. Resulta más preferido que el valor de la conductividad eléctrica de extracto acuoso se aproxime a cero. Si dicho valor está comprendido dentro del intervalo mencionado anteriormente, la resina exhibe una capacidad de curado más excelente en la producción de un producto curado a partir de la misma.

El método de medición de la conductividad eléctrica de extracto acuoso utilizado en la presente invención puede consistir en un método en el que un recipiente resistente a la presión, cargado con 6,0 g de una resina fenólica de tipo novolac y 40 ml de agua destilada, se mantiene hermético, se somete a un tratamiento térmico en horno a 125°C durante 20 horas y se deja enfriar, y a continuación se mide el agua sobrenadante obtenida de este modo con un conductímetro eléctrico.

La resina de poliacetil utilizada en la presente invención puede ser un polímero que presenta un grupo oximetileno como unidad constituyente principal y que actúa como agente de curado en la presente invención. Por ejemplo, puede estar presente una resina de poliacetil de tipo homopolímero o una resina de poliacetil de tipo copolímero, que contiene una unidad constituyente diferente del grupo oximetileno en una cantidad menor del 50% en peso. La resina de poliacetil puede contener aditivos tales como un agente de liberación y un inhibidor de la oxidación. Como resina de poliacetil homopolimérica, por ejemplo, puede estar presente la resina Delrin 500 NC010 (fabricada por DuPont) o la resina Tenac 4010 (fabricada por Asahi Kasei Corporation). Como resina de poliacetil copolimérica, puede estar presente la resina Duracon M90S (fabricada por Polyplastics Co., Ltd.), la resina F30-01 (fabricada por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation), o la resina Tenac-C 7520 (fabricada por Asahi Kasei Corporation).

El catalizador de curado representado por la fórmula general (1) que se utiliza en la presente invención es un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como  $R_1$  y  $R_3$ , un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como  $R_1$  y  $R_5$ , un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como  $R_1$  y  $R_7$ , o un compuesto representado por la fórmula general (1), que presenta un grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) como  $R_1$ ,  $R_5$  y  $R_9$ . En estos compuestos,  $R_1$  y  $R_3$ ,  $R_1$  y  $R_5$ , o  $R_1$ ,  $R_5$  y  $R_9$  pueden ser grupos idénticos o distintos. Como grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono como grupo  $R_1$  a  $R_{12}$  de la fórmula general (1), pueden mencionarse un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo y un grupo terc-butilo. Como grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono como grupo  $R_{13}$  a  $R_{17}$  de la fórmula general (2), pueden mencionarse un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo y un grupo terc-butilo. Como grupo alcoxi, pueden mencionarse un grupo metoxi y un grupo etoxi. Como halógeno, pueden mencionarse el flúor, el cloro, el bromo y el yodo. Como grupo de trialquilamonio, puede mencionarse un grupo trimetilamonio. Como grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono como grupo  $R_{18}$  de la fórmula general (5), pueden mencionarse un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo y un grupo terc-butilo. Como grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono como grupo  $R_{19}$  de la fórmula general (6), pueden mencionarse un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo y un grupo terc-butilo. Además, como grupo representado por la fórmula general (2), resulta preferido un grupo que presenta un grupo metilo como  $R_{15}$  e hidrógeno como  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{16}$  y  $R_{17}$ .

Como ejemplos específicos de los catalizadores de curado, pueden mencionarse: bis(4-metilbencenosulfonatos) de ciclohexanodiilo, tal como bis(4-metil-bencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo, bis(4-metil-bencenosulfonato) de ciclohexano-1,3-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo; y tris(4-metilbencenosulfonatos) de ciclohexanotriilo, tal como tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3,5-triilo. Además, como ejemplos que presentan un sustituyente, pueden mencionarse: bis(4-metilbencenosulfonatos) de ciclohexanodiilo con un grupo metilo, tal como bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-1,2-diilo, bis(4-metil-bencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-3,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-2,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-2,6-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-3,5-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-1,4-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-2,5-diilo; y tris(4-metilbencenosulfonatos) de ciclohexanotriilo con un grupo metilo, tal como tris(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-1,3,5-triilo y tris(4-metilbencenosulfonato) de 1-metil-ciclohexano-2,4,6-triilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-1,2-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-2,3-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-3,4-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-1,3-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-2,4-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-3,5-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-2,6-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-1,4-diilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-ciclohexano-2,5-diilo; tris(4-metilbencenosulfonato) de 1,3-dihidroxi-ciclohexano-2,4,6-triilo; tris(4-metil-bencenosulfonato) de 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano-2,4,6-triilo; bis(4-metilbencenosulfonato) de 1-hidroxi-4-metil-ciclohexano-3,5-diilo; y bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,4-dihidroxi-2,5-dimetil-ciclohexano-3,6-diilo. Entre estos, resultan preferentes el bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexanodiilo y el tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexanotriilo. Entre estos, los más preferentes son el bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo, el bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3-diilo, el bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo y el tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3,5-triilo.

- Además, en lugar de un grupo que comprende p-toluenosulfoniloxi, pueden estar presentes dichos compuestos pero con un grupo entre los siguientes: 1-naftalenosulfoniloxi, 2-naftalenosulfoniloxi, p-xileno-2-sulfoniloxi, 2,4,6-trimetilbencenosulfoniloxi, 2,4,6-trisopropilbencenosulfoniloxi, 2-mesitilenosulfoniloxi, 4-terc-butilbencenosulfoniloxi, 4-metoxibencenosulfoniloxi, 4-etoxibencenosulfoniloxi, p-fenolsulfoniloxi, 2-clorobencenosulfoniloxi, 3-clorobencenosulfoniloxi, 4-clorobencenosulfoniloxi, 2-nitrobencenosulfoniloxi, 3-nitrobencenosulfoniloxi, 4-nitrobencenosulfoniloxi, 2-nitrosobencenosulfoniloxi, 3-nitrosobencenosulfoniloxi, 4-nitrosobencenosulfoniloxi, 2-sulfobencenosulfoniloxi, 3-sulfobencenosulfoniloxi, 4-sulfobencenosulfoniloxi, 2-carboxibencenosulfoniloxi, 3-carboxibencenosulfoniloxi, 4-carboxibencenosulfoniloxi, 2-cianobencenosulfoniloxi, 3-cianobencenosulfoniloxi, 4-cianobencenosulfoniloxi, 2-aminobencenosulfoniloxi, 3-aminobencenosulfoniloxi, 4-aminobencenosulfoniloxi, 2-amoniobencenosulfoniloxi, 3-amoniobencenosulfoniloxi, 4-amoniobencenosulfoniloxi, 2-trimetilamoniobencenosulfoniloxi, 3-trimetilamoniobencenosulfoniloxi, 4-trimetilamoniobencenosulfoniloxi, 2-formilbencenosulfoniloxi, 3-formilbencenosulfoniloxi o 4-formilbencenosulfoniloxi.
- Entre estos, como alternativa a un grupo que comprende p-toluenosulfoniloxi, resulta particularmente preferente un grupo que comprende uno de los siguientes: 1-naftalenosulfoniloxi, 2-naftalenosulfoniloxi, p-xileno-2-sulfoniloxi, 2,4,6-trimetilbencenosulfoniloxi, 2,4,6-trisopropilbencenosulfoniloxi, 2-mesitilenosulfoniloxi, 4-terc-butilbencenosulfoniloxi, 4-metoxibencenosulfoniloxi, 4-etoxibencenosulfoniloxi o 4-hidroxibencenosulfoniloxi.
- Como material de carga utilizado en la presente invención, se puede utilizar un material de carga tal como un material de carga orgánico o un material de carga inorgánico. Como material de carga orgánico, por ejemplo, pueden mencionarse polvo de madera, polvo de madera contrachapada, polvo de producto curado de resina termoendurecible y retazos de tela triturada. Pueden utilizarse uno o más de los mismos. Como material de carga inorgánico, por ejemplo, puede mencionarse un material de carga en polvo, tal como perlas de vidrio, polvo de vidrio, carbonato de calcio, talco, sílice, hidróxido de aluminio, arcilla y mica, o un material de carga fibrosa, tal como fibra de vidrio y fibra de carbono. Pueden utilizarse uno o más de los mismos. Sin embargo, el material de carga utilizado en la presente invención no se limita a estos ejemplos.
- En cuanto a la composición de resina termoendurecible de la presente invención, con respecto a 100 partes en peso de la resina fenólica de tipo novolac, la cantidad de combinación mínima de la resina de poliacetil es, preferentemente, de 10 partes en peso, y la cantidad máxima de combinación es, preferentemente, de 30 partes en peso. Si la cantidad de combinación de la resina de poliacetil es menor que la cantidad mínima, puede no obtenerse una velocidad de curado suficiente. Si la cantidad de combinación es mayor que la cantidad máxima, la producción de gas durante el curado aumenta hasta el punto de deteriorar la apariencia del producto curado.
- En cuanto al catalizador de curado representado por la fórmula general (1), con respecto a 100 partes en peso de la resina fenólica de tipo novolac (a), la cantidad mínima de combinación es, preferentemente, de 0,5 partes en peso, y la cantidad máxima de combinación es, preferentemente, de 20 partes en peso. Si la cantidad de combinación del catalizador de curado es menor que la cantidad mínima, puede no obtenerse una velocidad de curado suficiente. Si la cantidad de combinación es mayor que la cantidad máxima, los materiales de los recipientes o moldes que se utilizan en el proceso de termoendurecimiento pueden verse limitados debido a la corrosión.
- En cuanto a la cantidad de combinación del material de carga, con respecto a 100 partes de la resina fenólica de tipo novolac, la resina de poliacetil y el catalizador de curado representado por la fórmula general (1), la cantidad mínima es, preferentemente, de 30 partes en peso, y la cantidad máxima es, preferentemente, de 400 partes en peso. Si la cantidad de combinación es menor que la cantidad mínima, la resistencia mecánica del artículo moldeado, que es un producto curado de la composición de resina termoendurecible, puede ser insuficiente. Si la cantidad de combinación es mayor que la cantidad máxima, la fluidez durante el moldeo puede disminuir hasta el punto de provocar un llenado defectuoso durante el mismo.
- En cuanto a la composición de resina termoendurecible según la presente invención, se pueden utilizar, según sea necesario, resinas tales como una resina fenólica que comprende componentes distintos de los componentes anteriormente mencionados, una resina epoxi y una resina de cianato. Dentro de un alcance que no afecta a la presente invención, se pueden utilizar aditivos para controlar las propiedades de fluidez y solidificación, tales como un agente de curado y un catalizador de curado, que comprenden componentes distintos de los componentes mencionados anteriormente, y un espesante, y otros diversos tipos de aditivos utilizados habitualmente en las resinas termoendurecibles y las composiciones de resina termoendurecible, tales como un agente de acoplamiento de silano, un colorante, un pirorretardante o un agente de desmoldeo.
- En cuanto a la composición de resina termoendurecible según la presente invención, no hay ninguna limitación particular en cuanto al método de incorporación de la resina fenólica de tipo novolac, la resina de poliacetil y el catalizador de curado representado por la fórmula general (1). Para aumentar la velocidad de curado, sin embargo, resulta preferido fundir y mezclar previamente la resina fenólica de tipo novolac y la resina de poliacetil, a fin de que la mezcla se encuentre en un estado uniforme antes de añadir y mezclar el catalizador de curado, representado por la fórmula general (1). La resina fenólica de tipo novolac y la resina de poliacetil pueden fundirse y mezclarse en un recipiente de reacción a una temperatura mayor que los puntos de fusión de las resinas con agitación. También

pueden fundirse y mezclarse mediante una amasadora, tal como una amasadora de presión, un rodillo, una coamasadora o una extrusora de doble husillo.

La composición de resina termoendurecible según la presente invención se puede obtener, por ejemplo, de modo que la resina fenólica de tipo novolac, la resina de poliacetil y el catalizador de curado representado por la fórmula general (1) se mezclan con un material de carga, en algunos casos, o con diversos tipos de aditivos, si es necesario, mediante un mezclador conocido convencionalmente, y a continuación se amasan mediante una amasadora, tal como se ha mencionado anteriormente, y a continuación se enfrían y se pulverizan a fin de obtener la composición de resina termoendurecible según la presente invención.

El mecanismo que aumenta extremadamente la velocidad de curado de la composición de resina termoendurecible según la presente invención no se conoce con claridad. Sin embargo, la razón parece ser que la velocidad a la que se descompone la resina de poliacetil, produciendo formaldehído, por la acción catalítica del catalizador de curado representado por la fórmula general (1), que actúa como acelerador de la descomposición de dicha resina de poliacetil, es notablemente más alta que la velocidad a la que se descompone la hexametilentetramina, que se utiliza habitualmente como agente de curado de resina fenólica de tipo novolac, produciendo formaldehído. Además, como para la reacción de curado del formaldehído producido con la resina fenólica de tipo novolac, el catalizador de curado representado por la fórmula general (1) también parece tener una acción catalítica.

Es conocida convencionalmente la adición de una resina de poliacetil a una resina fenólica de tipo novolac. Por ejemplo, se han dado a conocer la adición de resina fenólica a resina de poliacetil como inhibidor de oxidación (por ejemplo, véase la solicitud de patente japonesa examinada No. Sho. 49-42662), una película de orientación biaxial con una estabilidad mejorada en la orientación biaxial, que comprende resina de poliacetil y resina fenólica de tipo novolac (por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública (JP-A) No. Hei. 5-98039) y un método para obtener una resina de poliacetil termoplástica piroretardante mediante la incorporación de una resina fenólica de tipo novolac a una resina de poliacetil (por ejemplo, JP-A No. 2002-212385). Además, se ha dado a conocer un compuesto de moldeo de resina fenólica de resistencia mejorada que contiene una resina fenólica de tipo novolac, una resina de poliacetil y un material de refuerzo (por ejemplo, JP-A 2002-275344). Sin embargo, en todos estos casos se mejora la función de la resina termoendurecible mediante la incorporación de una resina de poliacetil en una resina fenólica de tipo novolac, sin hacer que la resina de poliacetil se descomponga, y son completamente diferentes de la composición de resina termoendurecible descrita en la presente invención, que se somete a curado haciendo reaccionar el formaldehído producido por la descomposición de una resina de poliacetil con una resina fenólica de tipo novolac.

Por otra parte, se ha dado a conocer un método para producir una resina fenólica de tipo novolac haciendo reaccionar monómeros fenólicos con una resina de poliacetil (por ejemplo, en los documentos JP-A Sho. 58-180515, 2000-273132 y 2001-122937). Sin embargo, todas estas invenciones utilizan una resina de poliacetil como material para producir una resina fenólica de tipo novolac y son completamente diferentes de la presente invención, que obtiene una composición de resina termoendurecible con una velocidad de curado extremadamente elevada utilizando una resina de poliacetil como agente de curado de una resina fenólica de tipo novolac.

La composición de resina termoendurecible según la presente invención presenta una velocidad de curado extremadamente elevada y se utiliza adecuadamente en diversas aplicaciones, tales como compuestos de moldeo, hojas laminadas y adhesivos.

La composición de resina termoendurecible según la presente invención puede convertirse en un producto curado por calentamiento a una temperatura de 50°C o mayor, preferentemente comprendida entre 80°C y 200°C.

### Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe con mayor detalle a través de ejemplos, aunque el alcance de la misma no está limitado por los mismos. Por otro lado, los términos "parte(s)" y "%" mencionados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos indican "partes en peso" y "% en peso", respectivamente.

(Ejemplo de síntesis 1)

Se hizo reaccionar a 100°C y durante tres horas una mezcla de 100 partes de fenol, 58 partes de formalina al 37% y 1 parte de ácido oxálico. La mezcla reactante obtenida se sometió a deshidratación por destilación a presión normal y a una temperatura de 140°C. Además, la mezcla reactante se sometió a destilación a presión reducida y a una temperatura de 230°C mientras se reducía progresivamente la presión hasta 0,9 kPa, tras lo cual se eliminó el fenol sin reaccionar y se obtuvieron 92 partes de una resina de fenol-formaldehído de tipo novolac con un punto de reblandecimiento de 81°C y una conductividad eléctrica de extracto acuoso de 280  $\mu$ S/cm.

(Ejemplo de síntesis 2)

5 Se hizo reaccionar a 100°C y durante tres horas una mezcla de 100 partes de fenol, 63 partes de formalina al 37% y 0,5 partes de ácido oxálico. Tras añadir 10 partes de metanol y 20 partes de agua destilada, la mezcla se mezcló y se dejó reposar durante dos horas. Se eliminó el agua sobrenadante de la mezcla reactante obtenida. A continuación, la mezcla reactante se sometió a deshidratación por destilación a presión normal y a una temperatura de 140°C. Además, la mezcla reactante se sometió a destilación a presión reducida y a una temperatura de 230°C mientras se reducía progresivamente la presión hasta 0,9 kPa, tras lo cual se eliminó el fenol sin reaccionar y se obtuvieron 90 partes de una resina de fenol-formaldehído de tipo novolac con un punto de reblandecimiento de 80°C y una conductividad eléctrica de extracto acuoso de 8  $\mu$ S/cm.

(Ejemplo de producción 1)

15 Se fundieron y mezclaron a 180°C y durante 30 minutos 100 partes de la resina de fenol-formaldehído de tipo novolac obtenida en el ejemplo de síntesis 2 y 20 partes de una resina de poliacetal de tipo copolímero (nombre del producto: Tenac-C 4520; fabricado por: Asahi Kasei Corporation), tras lo cual la mezcla se colocó en una bandeja fría y se enfrió rápidamente, obteniéndose 118 partes de una mezcla fundida.

(Ejemplo de producción 2)

20 Se obtuvieron 118 partes de una mezcla fundida del mismo modo que en el ejemplo de preparación 1, excepto porque la resina de fenol-formaldehído de tipo novolac obtenida en el ejemplo de síntesis 2 se cambió a la resina de fenol-formaldehído de tipo novolac obtenida en el ejemplo de síntesis 1.

(Ejemplo de producción 3)

25 Se fundieron y mezclaron a 190°C y durante 30 minutos 100 partes de la resina de fenol-formaldehído de tipo novolac obtenida en el ejemplo de síntesis 2 y 20 partes de una resina de poliacetal de tipo homopolímero (nombre del producto: Delrin 500 NC010; fabricado por DuPont), tras lo cual la mezcla se colocó en una bandeja fría y se enfrió rápidamente, obteniéndose 118 partes de una mezcla fundida.

(Ejemplos 1 a 14)

35 Los materiales, combinados en las proporciones indicadas en la tabla 1, se machacaron y mezclaron en un mortero a una temperatura ambiente de 25°C durante tres minutos a fin de obtener composiciones de resina termoendurecible. Utilizando las composiciones de resina termoendurecible obtenidas, se llevó a cabo la evaluación del tiempo de gel, que es un indicador de la velocidad de curado. Para obtener el tiempo de gel, se mide el tiempo necesario para que 1 g de una muestra colocada sobre una placa caliente a 110°C o 170°C y agitada continuamente con una espátula no forme hilos, ni siquiera cuando se levanta la espátula de la muestra. A medida que el tiempo necesario se acorta, la velocidad de curado aumenta.

40

Tabla 1: enolpiruvil (unidad: partes en peso)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Resina fenólica de tipo novolac del ejemplo de síntesis 2				100	100	100								
Resina de poliacetil de tipo copolímero (nombre del producto: Tenac-C 4520; fabricado por: Asahi Kasei Corporation)				5	25	35								
Mezcla fundida del ejemplo de producción 1		120					120	120	120	120	120	120	120	120
Mezcla fundida del ejemplo de producción 2			120											
Mezcla fundida del ejemplo de producción 3	120													
Catalizador de curado	10	10	10		10	10								
o							10							
bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo								10						
bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo				10	10	10								
tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3,5-triilo														
bis(1-naftalenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo								10						
bis(bencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo									10					
bis(2-mesitilenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo										10				
bis(4-metoxibencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo														
bis(3-nitrobencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo											10			
bis(3-clorobencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo													10	
bis(4-aminobencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo														10
Evaluación	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000	>6.000
Tiempo de gel a 110°C (s)	13	16	14	15	12	10	23	18	17	20	16	18	16	20
Tiempo de gel a 170°C (s)														

(Ejemplos comparativos 1 a 3)

Los materiales, combinados en las proporciones indicadas en la tabla 2, se machacaron y mezclaron en un mortero a una temperatura ambiente de 25°C durante tres minutos a fin de obtener composiciones de resina termoendurecible. Utilizando las composiciones de resina termoendurecibles obtenidas, se llevó a cabo del mismo modo que en los ejemplos la evaluación del tiempo de gel, que es un indicador de la velocidad de curado.

Tabla 2 (unidad: partes en peso)

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Resina fenólica de tipo novolac del ejemplo de síntesis 1		100		100
Resina fenólica de tipo novolac del ejemplo de síntesis 2			100	
Hexametilentetramina		20	20	20
Ácido salicílico				8
Evaluación	Tiempo de gel a 110°C (s)	1.840	1.858	1.711
	Tiempo de gel a 170°C (s)	46	55	38

10 (Ejemplos 15 a 18 y ejemplos comparativos 4 y 5)

Los materiales, combinados en las proporciones indicadas en la tabla 3, se mezclaron y amasaron (por un método por lotes) 20 veces a 90°C con un rodillo de calentamiento (fabricado por: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.). A continuación se enfriaron y machacaron, obteniéndose compuestos de moldeo. Utilizando los compuestos de moldeo obtenidos, se llevó a cabo la evaluación de la dureza Barcol, que es un indicador de la velocidad de curado. En primer lugar, cada uno de los compuestos de moldeo se cargó para su moldeo por transferencia en un molde, que se mantuvo a 175°C y a una presión de 20 MPa, obteniéndose un producto moldeado con 50 mm de diámetro x 3 mm de espesor. La dureza Barcol está representada por el tiempo de curado cuando la dureza Barcol del producto moldeado alcanza un valor de 40 o mayor. A medida que el tiempo disminuye, la velocidad de curado aumenta.

Tabla 3 (unidad: : partes en peso)

		Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Composición de resina termoendurecible del ejemplo 2		115					
Composición de resina termoendurecible del ejemplo 5			115				
Composición de resina termoendurecible del ejemplo 8				115			
Composición de resina termoendurecible del ejemplo 10					115		
Composición de resina termoendurecible del ejemplo comparativo 2						115	
Composición de resina termoendurecible del ejemplo comparativo 3							115
Material de carga	Polvo de madera (*1)	150	150	150	150	150	150
Ácido esteárico (*2)		3	3	3	3	3	3
Negro de humo (*3)		2	2	2	2	2	2
Dureza Barcol		22	16	23	23	55	32

\*1 fabricado por: Otomo Kasei Co., Ltd.

\*2 fabricado por: Kao Corporation

\*3 fabricado por: Mitsubishi Chemical Corporation

25 Como se aprecia a partir de los resultados indicados en las tablas 1 a 3, se puso de manifiesto que la composición de resina termoendurecible según la presente invención es estable a una temperatura inferior a la temperatura de moldeo y presenta una velocidad de curado extremadamente elevada en el momento del moldeo; por ello, la composición de resina termoendurecible según la presente invención presenta una productividad y una moldeabilidad excelentes.

30

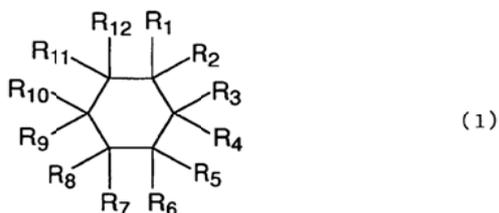
**Aplicabilidad industrial**

5 Dado que un producto curado obtenido a partir de la composición de resina termoendurecible según la presente invención presenta unas excelentes propiedades, tales como resistencia al calor, resistencia mecánica y propiedades eléctricas, la misma es adecuada no sólo para aplicaciones en las que se utiliza convencionalmente una composición de resina fenólica termoendurecible, tales como hojas laminadas y adhesivos, sino también para aplicaciones en las que se utiliza un compuesto de moldeo de composición de resina termoendurecible, tales como piezas de automóvil, piezas electromecánicas y componentes eléctricos y electrónicos.

REIVINDICACIONES

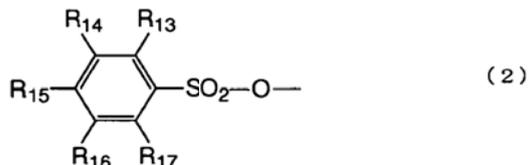
1. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo que comprende una resina fenólica de tipo novolac, una resina de poliacetel y un catalizador de curado que se representa mediante una fórmula general (1),

5 fórmula química 1



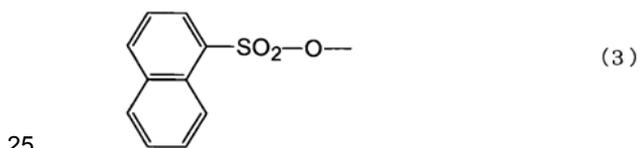
10 en la que R<sub>1</sub> a R<sub>12</sub> representan cada uno cualquiera de entre un hidrógeno, un grupo alquilo que presenta 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo y un grupo representado por una fórmula (2) a (4), y dos o más de entre R<sub>1</sub> a R<sub>12</sub> son un grupo representado por la fórmula (2), (3) o (4), y pueden ser iguales o diferentes entre sí;

15 fórmula química 2

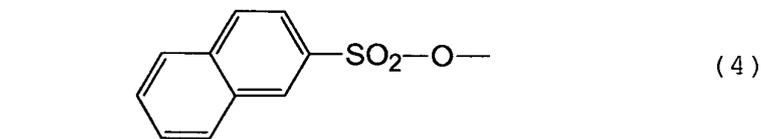


20 en la que R<sub>13</sub> a R<sub>17</sub> representan cada uno cualquiera de entre un hidrógeno, un grupo alquilo que presenta 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo nitro, un grupo nitroso, un grupo sulfónico, un grupo carboxilo, un grupo ciano, un grupo amino, un grupo amonio, un grupo trialquilamonio y un grupo representado por una fórmula (5) o (6);

fórmula química 3



fórmula química 4



fórmula química 5



35 en la que R<sub>18</sub> representa un hidrógeno o un grupo alquilo que presenta 1 a 4 átomos de carbono;

fórmula química 6

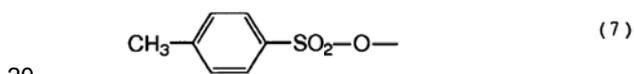


5 en la que R<sub>19</sub> representa un grupo alquilo que presenta 1 a 4 átomos de carbono, en la que el catalizador de curado es un compuesto representado por la fórmula general (1) que presenta un grupo representado por la fórmula (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>, un compuesto representado por la fórmula general (1) que presenta un grupo representado por la fórmula (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub>, un compuesto representado por la fórmula general (1) que presenta un grupo representado por la fórmula (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub> y R<sub>7</sub>, o un compuesto representado por la fórmula general (1) que presenta un grupo representado por la fórmula (2), (3) o (4) como R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>9</sub>.

10 2. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según la reivindicación 1, en la que, en el catalizador de curado, el grupo representado por las fórmulas (2), (3) o (4) es seleccionado de entre el grupo que consiste en p-toluenosulfoniloxi, 1-naftalenosulfoniloxi, 2-naftalenosulfoniloxi, p-xileno-2-sulfoniloxi, 2,4,6-trimetilbencenosulfoniloxi, 2,4,6-triisopropilbencenosulfoniloxi, 4-terc-butilbencenosulfoniloxi, 4-metoxibencenosulfoniloxi, 4-etoxibencenosulfoniloxi y 4-hidroxibencenosulfoniloxi.

15 3. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en la que el grupo representado por la fórmula (2) es un grupo representado por la fórmula (7).

Fórmula química 7



25 4. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el catalizador de curado representado por la fórmula general (1) es bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo o tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3,5-triilo.

30 5. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de curado representado por la fórmula general (1) es bis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo.

6. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de curado representado por la fórmula general (1) es bis(4-metoxibencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo.

35 7. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de curado representado por la fórmula general (1) es bis(1-naftalenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo.

40 8. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición de resina termoendurecible contiene la resina de poliacetal en una proporción de 10 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina fenólica de tipo novolac.

45 9. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la resina fenólica de tipo novolac es una resina de fenol-formaldehído de tipo novolac obtenida por reacción de fenoles con formaldehído.

10. Composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la resina fenólica de tipo novolac presenta una conductividad eléctrica de extracto acuoso de 50 μS/cm o inferior.

50 11. Compuesto de moldeo de resina termoendurecible que comprende la composición de resina termoendurecible para compuesto de moldeo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y un material de carga.