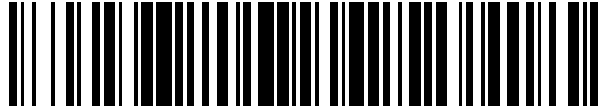


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 554**

51 Int. Cl.:

B01J 20/20	(2006.01) H01M 4/133	(2010.01)
B01J 20/30	(2006.01) H01M 4/587	(2010.01)
C01B 21/04	(2006.01) B01J 20/28	(2006.01)
C01B 13/02	(2006.01)	
C08J 3/12	(2006.01)	
C08G 59/62	(2006.01)	
C08G 8/10	(2006.01)	
H01G 11/24	(2013.01)	
H01G 11/38	(2013.01)	
H01G 11/42	(2013.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2007 E 07829663 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2078734**

54 Título: **Resina fenólica granular no termofusible, método para producir la misma, composición de resina termoendurecible, material de sellado para semiconductor, y adhesivo para semiconductor**

30 Prioridad:

20.10.2006 JP 2006286278
 02.07.2007 JP 2007174033
 21.08.2007 JP 2007214781
 27.09.2007 JP 2007251605

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2016

73 Titular/es:

AIR WATER INC. (100.0%)
2, KITA 3-JO NISHI 1-CHOME, CHUO-KU
SAPPORO-SHI, HOKKAIDO 060-0003, JP

72 Inventor/es:

YOSHINAGA, NAOTO;
WAKAYAMA, YOSHIHARU;
IBARAKI, SATOSHI;
SHIMOMURA, JUN;
MURAGE, YOSHIMI;
SHIOMI, NIRO;
KODANI, YOSHINOBU y
IKEDA, TAKAOMI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

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

ES 2 577 554 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

Resina fenólica granular no termofusible, método para producir la misma, composición de resina termoendurecible, material de sellado para semiconductor, y adhesivo para semiconductor

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un polvo de resina fenólica no termofusible y un método para producir la misma. Más específicamente, se refiere a un polvo de resina fenólica no termofusible muy segura útil como carga orgánica o como precursor de un material de carbono funcional tal como un tamiz de carbono molecular, un material de electrodo de carbono o similar, y que se puede emplear de forma adecuada como aditivos para materiales en diferentes campos industriales tales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, un abrasivo y un adhesivo y un método para producir la misma. Además, la presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible que contiene este polvo de resina fenólica no termofusible, así como un material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor que utiliza esta composición de resina termoendurecible.

10

15

Antecedentes de la técnica

Una resina fenólica es un material con buen equilibrio entre la resistencia térmica, comportamiento dinámico y características eléctricas y de coste, y de utilidad en diferentes campos industriales. En particular, se ha descubierto aplicabilidad en diferentes campos muy recientemente, en forma de resina fenólica granulada o en polvo, o una sustancia endurecida de la misma, y algunos productos ya se han comercializado como materiales multiuso.

20

Por ejemplo, la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 57-177011 (Documento de patente 1) divulga una sustancia endurecida de resina fenólica granular o en polvo que consiste en un condensado de un compuesto fenólico y formaldehído, que se ha comercializado con el nombre comercial "Bellpearl (marca registrada) Tipe R" (de Air Water Inc.). Esta sustancia endurecida de resina fenólica es útil como carga orgánica para proporcionar resistencia térmica o mejorar las propiedades de deslizamiento o una carga para reducir la cantidad de gas generado durante el endurecimiento de una resistencia fenólica no endurecida, o similar, por ejemplo. Además, se trata de una resina que tiene un elevado índice de carbono residual debido a su estructura química y, por tanto, la misma es útil, por ejemplo, como un precursor de ignición de un material de carbón activado o de carbón en polvo utilizado adecuadamente como material para un electrodo de carbono. Además, la sustancia endurecida de resina fenólica granular o en polvo descrita en el Documento de patente 1 no contiene ningún monómero de fenol peligroso ni un componente de condensación de bajo peso molecular, y es muy seguro.

25

30

35

Cuando se utiliza la resina fenólica en polvo anteriormente mencionada, o la sustancia endurecida de la misma como carga orgánica o un precursor de un material de carbono pulverulento, las formas y configuraciones de estas partículas deben controlarse adecuadamente para que tenga el comportamiento deseable como carga orgánica o precursor de un material de carbono pulverulento. En otras palabras, es necesario que (i) el diámetro promedio de partículas sea lo suficientemente pequeño, y (ii) haya muy poca cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de partículas primarias, para poder conseguir una elevada propiedad de carga en un producto, una superficie específica elevada durante la formación del material de carbono pulverulento y una baja viscosidad durante el uso como suspensión acuosa. Además de los puntos (i) y (ii) anteriores, es más deseable que (iii) la distribución del tamaño de partícula de las partículas sea lo suficientemente estrecha, y/o (iv) las formas de las partículas se acerquen a una forma esférica. Además, es deseable que (v) el residuo de un monómero de fenol (fenol libre) en el polvo de resina fenólica sea menor, teniendo en cuenta la seguridad del producto al que se aplica este polvo de resina, o la seguridad durante la producción. El diámetro de partícula lo suficientemente pequeño anteriormente mencionado puede ser como mínimo no superior a 20 µm, más preferentemente no superior a 10 µm, teniendo en cuenta la aplicación del polvo de resina fenólica o la sustancia endurecida del mismo a varios usos industriales.

40

45

50

Sin embargo, aunque se han realizado hasta ahora numerosos estudios sobre el polvo de resina fenólica o la sustancia endurecida del mismo, en la actualidad, aún no se conoce un polvo de resina fenólica que tenga las propiedades anteriormente mencionadas, o una sustancia endurecida del mismo, y tampoco se conoce aún un método de producción adecuado para la producción en masa de dicho polvo de resina fenólica o sustancia endurecida del mismo.

55

Por ejemplo, aunque el Documento de patente 1 anteriormente mencionado describe una técnica para obtener una resina fenólica no termofusible granulada o en polvo optimizando las condiciones sintéticas tales como las relaciones entre las cantidades de formaldehído, fenol, ácido clorhídrico y medio acuoso utilizadas, así como la condición de temperatura, la resina fenólica no termofusible obtenida tiene estos puntos de mejora (i) los diámetros de las partículas primarias son relativamente grandes, (ii) la cantidad de aglomerados secundarios formados mediante la agregación de las partículas primarias es relativamente grande, (iii) la distribución del tamaño de partícula es amplia, y (iv) la resina contiene una gran cantidad de partículas con formas que no son esféricas.

60

65

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-239335 (Documento de patente 2) divulga una sustancia de resina fenólica esférica endurecida obtenida mediante la reacción de fenol y formaldehído con un catalizador alcalino en presencia de un agente de suspensión, y realización posterior de una reacción de endurecimiento con un catalizador ácido. Sin embargo, el diámetro promedio de partícula específicamente descrito en el Ejemplo es de 100 a 800 µm.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 50-98537 (Documento de patente 3) describe una técnica para obtener un polvo de resina fenólica no termofusible obtenido mediante la adición de un compuesto celulósico a un condensado inicial obtenido por reacción de un compuesto fenólico y formaldehído en presencia de al menos uno de un catalizador ácido y un catalizador básico y un compuesto que contiene nitrógeno, granular la mezcla continuando adicionalmente la reacción, y realizando posteriormente la deshidratación/secado. Sin embargo, el diámetro promedio de partícula de este polvo de resina fenólica es aproximadamente 700 µm. Además, el polvo de resina fenólica contiene aproximadamente 6000 ppm de fenol libre, y existe posibilidad de mejora desde el punto de vista de la seguridad.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2001-114852 (Documento de patente 4) describe una técnica para obtener una resina fenólica esférica por condensación de un compuesto fenólico y un aldehído en presencia de un catalizador de condensación y una emulsión dispersante en condiciones de una temperatura de al menos 105 °C y no superior a 200 °C y una presión de al menos 1,3 kg/cm² y no superior a 15 kg/cm². Esta resina fenólica esférica tiene un diámetro promedio de partícula de 2 a aproximadamente 200 µm, como se describe en el Ejemplo. Sin embargo, la técnica tiene tal complicación que la reacción se realiza con un autoclave, y además tiene el problema de que el diámetro de la partícula varía notablemente dependiendo del método de agitación o de la velocidad de agitación. Además, el diseño de reacción es esencialmente similar al del Documento de patente 3 anteriormente mencionado, y la estructura química de la resina fenólica obtenida supuestamente es también equivalente y, por tanto, la resina fenólica lógicamente contiene una gran cantidad de fenol libre.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 59-6208 (Documento de patente 5) describe una resina fenólica esférica obtenida por el endurecimiento de una dispersión de resina fenólica esférica de tipo resol, obtenida por reacción de un compuesto fenólico y formaldehído con un compuesto que contiene nitrógeno en presencia de un compuesto polimérico soluble en agua, con un catalizador ácido. Sin embargo, la resina fenólica esférica obtenida por este método tiene un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 350 a 520 µm.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226534 (Documento de patente 6) divulga un método para producir un material particulado de resina esférica a partir de resorcina y un aldehído configurando la relación (relación en peso) de la resorcina y el agua de 1:5 a 1:100 y ajustando el pH del sistema de reacción de 5 a 7. Este material particulado de resina esférica tiene un diámetro promedio de partícula de 500 nm a 2 µm, como se describe en el Ejemplo. Sin embargo, tiene el problema que solamente se puede usar resorcina como la fuente de fenol, y, por tanto, el índice de carbono residual de la resina fenólica obtenida es lógicamente bajo si se compara con un caso que utiliza otro compuesto fenólico como fenol.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-338728 (Documento de patente 7) describe un método para producir una sustancia endurecida de resina fenólica esférica eliminando un disolvente de un líquido mixto homogéneo que contiene una resina fenólica, un derivado de celulosa y el disolvente, provocando la separación de fases de la resina fenólica y el derivado de celulosa, endurecimiento de la resina fenólica y eliminación posterior del derivado de celulosa del material compuesto de la sustancia endurecida de resina fenólica y el derivado de celulosa. Por este método, se obtiene una sustancia endurecida de resina fenólica esférica que tiene un diámetro promedio de partícula de 28 nm a 5 µm. Sin embargo, en este método debe utilizarse un disolvente orgánico que supone un problema para el medio ambiente y de seguridad para el organismo humano. Además, se utiliza una reacción de separación de fases en fase sólida, y por tanto se requiere un tiempo prolongado de 21 horas a 114 horas para la formación/extracción de las partículas.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 7-18043 (Documento de patente 8) divulga un método para producir una resina basada en fenol-formaldehído esférica por reacción de un compuesto de fenol formaldehído en una cantidad especificada de agua o un disolvente mixto de agua/disolvente orgánico compatible con agua en presencia de un catalizador ácido condensando al mismo tiempo el disolvente y endureciendo las partículas esféricas de novolac depositadas mediante reacción con un agente de endurecimiento. De acuerdo con este método, se puede obtener una resina fenólica esférica que tiene un diámetro de partícula de aproximadamente 9 µm o 15 µm, por ejemplo. Sin embargo, no se puede decir que la resina fenólica esférica obtenida con este método sea lo suficientemente satisfactoria desde el punto de vista de la distribución del tamaño de partícula. Además, el diseño de reacción es esencialmente similar al del Documento de patente 3 anteriormente mencionado, y la estructura química de la resina fenólica obtenida supuestamente es también equivalente y, por tanto, la resina fenólica lógicamente contiene una gran cantidad de fenol libre.

Aunque se han propuesto de forma general varios métodos que utilizan un aditivo, tal como un agente de suspensión o un dispersante de emulsión, y la optimización de las condiciones de polimerización, etc. de la resina como técnicas para obtener partículas de resinas fenólicas, las partículas de resina fenólica que tienen un diámetro

promedio de partícula mínimo no superior a 20 µm, preferentemente no superior a 10 µm, que contengan pocos aglomerados secundarios, que tenga un contenido extremadamente pequeño de un compuesto fenólico monomérico y que tenga una elevada seguridad y un método para producirla, no se ha propuesto aún. Además, aún no se ha propuesto un polvo de resina fenólica de ese tipo cuya forma de las partículas sea esférica, y la distribución del tamaño de partícula sea lo suficientemente estrecha además de estas características, y un método para producirlas.

Por ejemplo, incluso si se optimizaran las condiciones de polimerización etc., de la resina fenólica, resulta que la resina fenólica obtenida contiene un compuesto fenólico monomérico con un contenido elevado prácticamente idéntico al de la técnica anterior cuando las condiciones de polimerización para polimerizar el compuesto fenólico y el aldehído mismas son esencialmente equivalentes a las condiciones de polimerización que se han utilizado de forma general. En dicho método para producir un polvo de resina fenólica donde la velocidad de agitación afecta al tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula inevitablemente se amplía ya que la parte interna del recipiente de reacción no se puede agitar continuamente de forma homogénea.

Un dispositivo de circuito integrado tal como un CI (circuito integrado) o una memoria consiste, de forma general, en un elemento semiconductor, un sustrato soporte aislante, un marco de conexión y una conexión, y se emplea un material sellante o adhesivo para sellar y unir los anteriores. En general, ha sido una tendencia dominante utilizar una composición de resina que contiene una carga inorgánica tal como una resina esférica, una resina epoxi y un agente de endurecimiento como este material de sellado o adhesivo.

En años recientes, sin embargo, se requiere que el material de sellado o adhesivo tenga resistencia térmica, con el fin de soportar el aumento en la temperatura de soldadura resultante de la transición a la soldadura sin plomo y la aplicación de un componente electrónico tal como un componente electrónico en un vehículo que requiere garantía de funcionamiento a temperatura elevada. Además, aunque se produzca un refinamiento de la carga en el material de sellado y el adhesivo y se requiera una reducción en la viscosidad de material de sellado y el adhesivo para soportar el afinado posterior del cableado interno de la oblea de circuito integrado, ha sido difícil satisfacer estas dos nuevas características requeridas con mezcla convencional.

En otras palabras, la resina epoxi, que es una sustancia orgánica, y la sílice esférica (sílice fundida) que es una sustancia inorgánica son notablemente diferentes entre sí en lo que respecta al coeficiente de dilatación lineal y, por tanto, es posible que aparezca un deterioro derivado de las tensiones formadas en la interfase entre la resina epoxi y la sílice esférica con agrietamiento durante la producción en una etapa de soldadura o similar, o después de un aumento o reducción de la temperatura durante el uso.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 11-172077 (Documento de patente 9) describe una técnica para combinar un agente de acoplamiento de tipo aminosilano que actúa sobre una superficie de sílice con una composición para sellar un semiconductor con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de una sustancia endurecida. Sin embargo, la resistencia térmica del propio agente de acoplamiento de silano es baja y, por tanto, la resistencia térmica del material de sellado también es relativamente baja dependiendo de la resistencia térmica del agente de acoplamiento de silano.

Como medio para cancelar la formación de tensiones en la interfase entre la resina epoxi anteriormente mencionada y la sílice esférica, se puede pensar en utilizar una carga orgánica que sea una sustancia orgánica en lugar de una carga inorgánica como la sílice esférica. Esto se debe a que la diferencia entre los coeficientes de dilatación lineal de la carga y la resina epoxi se reduce mediante el uso de la carga orgánica. Por ejemplo, la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-269247 (Documento de patente 10), la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226824 (Documento de patente 11) y la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2004-168848 (Documento de patente 12) describe que se puede emplear una carga orgánica como material de sellado para un semiconductor o como un adhesivo para un semiconductor. Sin embargo, no se propone una carga orgánica específica que tenga las características necesarias anteriormente mencionadas.

La resina fenólica es un material con buena resistencia térmica, comportamiento mecánico y propiedades eléctricas, y se utiliza en diferentes materiales industriales como tal como material electrónico. Si se puede emplear como carga orgánica una sustancia endurecida de la resina fenólica, las excelentes propiedades que pertenecen a esta resina fenólica se pueden suministrar al material de sellado o el adhesivo para un semiconductor.

Sin embargo, no se ha propuesto hasta el momento ninguna sustancia endurecida de resina fenólica que tenga una elevada resistencia térmica e implemente la mejora de partículas de resina y una reducción de la viscosidad en el caso de formación de un material de sellado o adhesivo. Además, aunque se desea que el contenido en impurezas inorgánicas, especialmente el contenido en iones halógeno sea bajo, ya que la carga orgánica se va a utilizar en un material de sellado para un semiconductor o como el adhesivo para un semiconductor, la resina fenólica se suele polimerizar en primer lugar en un medio acuoso con un catalizador iónico y, por tanto, es difícil obtener dicha sustancia endurecida de resina fenólica donde el contenido de impurezas iónicas sea reducido hasta un nivel aplicable para el uso como semiconductor.

65

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-60068 (Documento de patente 13) y la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2-245011 (Documento de patente 14) describen resinas fenólicas cuyo contenido de impurezas iónicas se ha reducido mediante tratamientos de lavado específicos, y se menciona que estas resinas fenólicas son útiles para su aplicación a materiales de sellado para semiconductores o similares. Sin embargo, las resinas fenólicas descritas en dichos documentos no están endurecidas, y no se utilizan como cargas orgánicas. Además, los métodos de lavado descritos en dichos documentos no se pueden utilizar para eliminar una impureza iónica de una sustancia endurecida de resina fenólica.

- Documento de patente 1: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 57-177011
- Documento de patente 2: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-239335
- Documento de patente 3: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 50-98537
- Documento de patente 4: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2001-114852
- Documento de patente 5: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 59-6208
- Documento de patente 6: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226534
- Documento de patente 7: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-338728
- Documento de patente 8: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 7-18043
- Documento de patente 9: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 11-172077
- Documento de patente 10: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-269247
- Documento de patente 11: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226824
- Documento de patente 12: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2004-168848
- Documento de patente 13: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-60068
- Documento de patente 14: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2-245011

El documento JP 2007-232902A se refiere a un impulsor para una pantalla EL orgánica. El documento JP 2005-120122A se refiere a una composición para un material deslizante y a un material deslizante. El documento JP 2003 073436A se refiere a una partícula de un material de fricción. El documento JP 03-029209A se refiere a una película conductiva anisótropa. El documento JP 2006-232901A se refiere a un método para producir una partícula de resina fenólica curada. El documento JP 2001-288238A se refiere a una resina fenólica durada y a un carbón activo preparado con la misma. El documento EP-A-0063777 se refiere a una resina de fenol-formaldehído granular o en polvo y a los procesos de producción de la misma. El documento US 2008-107902A1 se refiere a partículas esféricas ultrafinas y al proceso para producirlas.

Divulgación de la invención

Problemas que debe resolver la invención

Se ha propuesto la presente invención teniendo en cuenta dicha situación, y un objeto de la misma es proporcionar un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga un diámetro promedio de partícula diminuto, que no contenga agregados secundarios, que consista en partículas de forma esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha, que tenga un bajo contenido de fenol libre y que sea muy segura, y un método para producir el mismo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga elevada resistencia térmica, que tenga un diámetro promedio de partícula mínimo, que pueda implementar una reducción de viscosidad cuando conforma un material de sellado o un adhesivo y que tenga un contenido reducido en impurezas iónicas y un método para producir el mismo.

Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición de resina que contenga un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga resistencia térmica elevada y baja viscosidad y que tenga un contenido reducido en impurezas iónicas, así como un material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor que utiliza esta composición de resina.

Medios para resolver el problema

Como resultado de un intenso estudio, los inventores han descubierto que se puede obtener un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga las excelentes características anteriormente mencionadas mediante la reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso con un catalizador ácido en concentración elevada en presencia de un agente coloidal de protección y, posteriormente, calentar el líquido de reacción.

Los inventores han descubierto también que es necesario que el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica sea lo suficientemente pequeño y que el contenido de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de partículas sea bajo con el fin de implementar una reducción de la viscosidad en una composición de resina fenólica que contiene el polvo de resina fenólica, y que el polvo de resina fenólica endurecido se puede lavar con un alcohol y/o una solución alcalina para reducir el contenido de impurezas inorgánicas, especialmente de iones halógeno, en el polvo de resina fenólica endurecido. En otras palabras, la presente invención es de la siguiente forma:

El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención está de acuerdo con la reivindicación 1. El diámetro promedio de partícula es preferentemente no superior a 10 μm . Las definiciones de las expresiones "no termofusible", "diámetro promedio de partícula" y "relación de partículas individuales" se describen más adelante.

5 En el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención, la esfericidad de las partículas es preferiblemente al menos 0,5.

10 En el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención, además, el contenido de fenol libre es preferentemente no superior a 500 ppm. Las definiciones de los términos anteriormente mencionados "esfericidad" y "contenido en fenol libre" se describen más adelante. Más preferentemente, el diámetro promedio de partícula no es superior a 10 μm , el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en la fórmula [1] anterior no es superior a 0,6, la esfericidad es al menos 0,5, y el contenido en fenol libre no es superior a 500 ppm en el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención.

15 En el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención, el contenido de cloruro es preferentemente no superior a 500 ppm, más preferentemente no superior a 100 ppm.

20 La presente invención proporciona un método para producir un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye (1) una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal, (2) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene el polvo de resina fenólica, y (3) una
25 etapa de separación-lavado del polvo de resina fenólica no termofusible del líquido de reacción y lavar el mismo. El método se aplica de forma adecuada como un método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención anteriormente mencionado.

30 Preferentemente, el catalizador ácido anteriormente mencionado es ácido clorhídrico, y el aldehído anteriormente mencionado es formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos.

35 Preferentemente, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico anteriormente mencionado con respecto al aldehído anteriormente mencionado no es superior a 0,9. Preferentemente, el agente coloidal de protección anteriormente mencionado es un derivado de polisacárido soluble en agua.

La etapa de separación-lavado puede incluir una etapa de lavar el mencionado polvo de resina fenólica no termofusible con al menos un medio líquido seleccionado entre un alcohol y una solución alcalina. Por tanto, se puede obtener un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene un contenido de cloruro no superior a 500 ppm.

40 Preferentemente, el lavado con el alcohol se realiza a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado.

45 Además, la presente invención proporciona una composición de resina termoendurecible que contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de la invención cuyo contenido de cloro no es superior a 500 ppm, resina epoxi y un agente de endurecimiento. La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención puede incluir además una carga inorgánica.

50 Además, la presente invención proporciona un material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor que consiste en la composición de resina termoendurecible anteriormente mencionada.

Efectos de la invención

55 De acuerdo con la presente invención, un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene diámetros de partícula diminutos con un diámetro promedio de partícula no superior a 20 μm y con muy poca cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de estas partículas primarias diminutas, es decir, que tiene un índice elevado de partículas individuales. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención se puede utilizar de forma adecuada como aditivo para materiales de diferentes campos industriales tales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, un abrasivo y un adhesivo, especialmente como carga orgánica, o un precursor de un material de carbono funcional tal como un
60 material de electrodo de carbono, carbón activo o un tamiz molecular de carbón.

65 De acuerdo con la presente invención, además, un polvo de resina fenólica no termofusible que tienen un diámetro de partícula realmente diminuto con un diámetro promedio de partícula no superior a 20 μm , con muy poca cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de estas partículas primarias diminutas, y que tiene un contenido en ion cloruro notablemente reducido, se proporciona de acuerdo con la reivindicación 1. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención también se puede utilizar de forma adecuada

como aditivo para materiales de diferentes campos industriales. En particular, una composición de resina termoendurecible que utiliza este polvo de resina fenólica no termofusible como carga orgánica es extremadamente útil como material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor.

- 5 Además, la presente invención proporciona un método de producción adecuado para producir un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene las excelentes características anteriormente mencionadas. De acuerdo con el método de la invención para producir un polvo de resina fenólica no termofusible, se puede producir un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga excelentes propiedades con un método relativamente sencillo, y el método de acuerdo con la presente invención es un método adecuado para la producción en masa.

10

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una fotografía SEM de un ejemplo preferido de un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención.

15

La Fig. 2 es una micrografía óptica de un polvo de resina fenólica no termofusible obtenido en el Ejemplo 2.

La Fig. 3 es una micrografía óptica de un polvo de resina fenólica no termofusible obtenido en el Ejemplo 3.

La Fig. 4 es una micrografía óptica de un polvo de resina fenólica obtenido en el Ejemplo 1.

20

La Fig. 5 es un gráfico que muestra la relación entre la concentración de un agente coloidal de protección (peso (ppm) del agente coloidal de protección con respecto al peso total de un líquido de reacción) y el diámetro promedio de partícula de un polvo de resina fenólica.

La Fig. 6 es una micrografía de barrido electrónico (fotografía SEM) (500 aumentos) de un polvo de resina fenólica 12A-c obtenido en el Ejemplo 12.

La Fig. 7 es otra fotografía SEM ampliada (3500 aumentos) del polvo de resina fenólica 12A-c.

25 Mejores modos de llevar a cabo la invención

<Polvo de resina fenólica no termofusible>

30

El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es una resina fenólica no termofusible que consiste en un producto de la reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído, y caracterizada por que el diámetro promedio de partícula de las partículas (también denominadas como partículas primarias como término relacionado con los aglomerados secundarios) o es superior a 20 μm y un índice de partículas individuales que sirve como indicación ya que el contenido de aglomerados secundarios es al menos 0,7. Por tanto, el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica se ajusta para que no sea superior a 20 μm , preferentemente no superior a 10 μm , y el índice de partículas individuales se ajusta para que sea al menos 0,7, en donde el polvo de resina fenólica se puede rellenar con un factor de llenado mayor cuando se emplea como carga orgánica, y una sustancia rellena tal como una composición de resina rellena con este polvo de resina fenólica tiene una viscosidad inferior en comparación con la técnica anterior, y por tanto la misma es fácil de manipular. Dicha reducción en la viscosidad de la composición de resina cumple las propiedades prescritas para un material de sellado o adhesivo recientemente requeridas en el campo de los semiconductores.

35

40

45

50

55

El polvo de resina fenólica de acuerdo con la presente invención se puede utilizar también de forma adecuada como precursor de un material de carbono funcional tal como carbón activo, un material para electrodo de carbono o un tamiz molecular de carbón, por ejemplo. El diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica se ajusta para que no sea superior a 20 μm , preferentemente no superior a 10 μm , y el índice de partículas individuales se ajusta para que sea al menos 0,7, en donde la propiedad de relleno espacial del polvo de carbono obtenido mediante ignición se ve notablemente mejorada. Por tanto, el comportamiento del material funcional de carbono por unidad de volumen o por unidad de superficie por unidad de peso se puede mejorar notablemente usando el polvo de resina fenólica de acuerdo con la presente invención. Además, un líquido de dispersión preparado mediante dispersión del material funcional de carbono obtenido a partir del polvo de resina fenólica de acuerdo con la presente invención en un medio líquido como el agua, por ejemplo, tiene tales propiedades que el mismo presenta baja viscosidad también en una región de concentración elevada. El líquido de dispersión que tiene tales propiedades se puede utilizar adecuadamente cuando se prepara un electrodo recubierto de carbono, por ejemplo. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención se puede aplicar no solamente al uso anteriormente mencionado, sino también en una amplia gama de campos industriales como material para moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, un abrasivo y un adhesivo.

60

Aunque un método de pulverización de una resina fenólica endurecida se puede considerar un método convencional para obtener un polvo fino de resina fenólica no termofusible, la forma es tan indeterminada que no se puede obtener ninguna sustancia granular que tenga buenas propiedades de llenado con este método.

65

La Fig. 1 muestra una micrografía de barrido electrónico (denominada a partir de ahora en el presente documento como fotografía SEM) de un ejemplo preferido de un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención. Como se muestra en la Fig. 1, el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es un polvo de resina fenólica que tiene partículas de diámetro diminuto, y la cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de estas partículas (partículas primarias) es pequeña. El

polvo de resina fenólica que se muestra en la Fig. 1 es un polvo de resina fenólica tal que el diámetro promedio de partícula definido a continuación es de 5 µm y el índice de partículas individuales es 1,0.

5 El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención se describe detalladamente. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es una resina fenólica no termofusible que consiste en un producto de la reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído. El producto de la reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído significa básicamente un producto obtenido mediante una reacción de adición y una reacción de condensación de estos. El producto de reacción puede incluir parcialmente un producto obtenido mediante la reacción de adición de un compuesto fenólico y un aldehído. Aunque el compuesto fenólico no está especialmente limitado, se pueden citar fenol, naftol, hidroquinona, resorcina, xilanol y pirrogalol, por ejemplo. El compuesto fenólico puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el compuesto fenólico es preferentemente fenol, teniendo en cuenta el equilibrio entre el comportamiento de la resina fenólica obtenida y el coste.

15 Aunque el aldehído no está especialmente limitado, se pueden citar formaldehído, paraformaldehído, glioxal y benzaldehído, por ejemplo. El aldehído puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el aldehído es preferentemente formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos.

20 En esta memoria descriptiva, "no termofusible" significa que el polvo de resina fenólica no se suelda mediante una condición específica de presión a alta temperatura, y de forma más específica, el término se define como una propiedad tal que el polvo de resina fenólica no forma una placa plana, las partículas de resina fenólica no se deforman, o las partículas de resina fenólica no se adhieren entre sí mediante fusión y/o soldadura cuando 5 g de una muestra de polvo de resina fenólica se introducen entre dos placas de acero inoxidable de 0,2 mm de espesor y se comprimen en una prensa previamente calentada a 100 °C con una carga total de 50 kg durante dos minutos. Dicha propiedad se puede suministrar durante la producción del polvo de resina fenólica sintetizando la resina fenólica mediante reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído, y a continuación reticulando y endureciendo esta resina fenólica. El reticulado y el endurecimiento se pueden llevar a cabo calentando un líquido de reacción donde se realiza la reacción entre el compuesto fenólico y el aldehído, por ejemplo.

30 La solubilidad del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención en metanol en ebullición es preferentemente menor del 30 %, más preferentemente menor del 20 %. En esta memoria descriptiva, "solubilidad en metanol en ebullición" denota el contenido de componentes del polvo de resina fenólica solubles en metanol, y de forma más específica, el término se define como un valor calculado en el siguiente ensayo: En otras palabras, aproximadamente 10 g de una muestra de resina fenólica se pesan con precisión, se calientan en aproximadamente 500 ml de metanol prácticamente anhidro a temperatura de reflujo durante 30 minutos, a continuación se filtra a través de un filtro de vidrio nº 3, y el residuo que queda en el filtro de vidrio se lava adicionalmente con aproximadamente 100 ml de metanol anhidro. Después, el residuo lavado en el filtro de vidrio se seca a 40 °C durante cinco horas, y este residuo se pesa posteriormente con precisión. El valor calculado mediante la siguiente fórmula [2] se considera como la "solubilidad en metanol en ebullición":

40 **Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso) = (diferencia entre el peso de la muestra de resina fenólica y el peso del residuo seco) / (peso de la muestra de resina fenólica) 100 [2]**

45 La "solubilidad en metanol en ebullición", que no es un criterio directo de que esta resina fenólica sea "no termofusible" o no, puede ser una indicación para conocer el grado de termofusibilidad de la resina fenólica. En otras palabras, la termofusibilidad tiende a reducirse a medida que la "solubilidad en metanol en ebullición" se reduce. Si la solubilidad en metanol en ebullición es igual o mayor del 30 %, la resina fenólica puede mostrar termofusibilidad debido al calentamiento o presurización durante el uso, y las partículas se pueden deformar o soldar.

50 El diámetro promedio de partícula de las partículas que constituyen el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención no es superior a 20 µm, preferentemente no superior a 10 µm, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento. El diámetro promedio de partícula también se ajusta para que no sea mayor de 10 µm, ya que la propiedad de llenado y la baja viscosidad durante la aplicación del polvo de resina fenólica de acuerdo con la presente invención a una carga orgánica con un material funcional de carbono y una baja viscosidad durante su aplicación a un líquido de dispersión se pueden mejorar adicionalmente. En esta memoria descriptiva, "diámetro promedio de partícula" denota un valor de una frecuencia acumulada del 50 % en una distribución de frecuencia obtenida con un método de medida que utiliza un equipo de medición del tamaño de partícula mediante difracción láser, es decir, dispersión de la difracción laser (método (Microtrac). Como aparato para medir el tamaño de las partículas mediante difracción láser, se puede utilizar adecuadamente el Microtrac X100 de Nikkiso Co., Ltd.

65 Si el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica no termofusible supera los 20 µm, es posible que el contenido de cloro no se reduzca lo suficiente con un método para producir un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención descrito posteriormente. También, en este sentido, el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica no termofusible se ajusta para que sea preferentemente no

superior a 20 µm, se ajusta más preferentemente para que no sea superior a 10 µm.

El índice de partículas individuales del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es al menos 0,7, preferentemente al menos 0,8. Si el índice de partículas individuales es inferior a 0,7, la propiedad de llenado y la baja viscosidad durante la aplicación de una carga orgánica para un material sellante para semiconductor o un adhesivo para un semiconductor o un material funcional de carbono y una baja viscosidad durante su aplicación a un líquido de dispersión tiende a ser insuficiente. En esta memoria descriptiva, "partículas individuales" denotan partículas primarias que no forman aglomerados secundarios resultantes de la agregación, e "índice de partículas individuales" denota una relación en un caso de dispersar el polvo de resina fenólica en gotículas de agua, para una observación al microscopio óptico y un recuento del número total de partículas primarias y el número de partículas individuales en un campo visual seleccionado al azar que contenga 300 partículas primarias, es decir, el número de partículas individuales/el número total de partículas primarias.

El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención tiene una distribución del tamaño de partícula estrecha. Más específicamente, El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas que constituyen el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención no es superior a 0,6. En esta memoria descriptiva, el "coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula" es un valor calculado mediante la siguiente fórmula [1]:

Coeficiente de variación en la distribución del tamaño de partícula = $(d_{84\%} - d_{16\%}) / (2 \times \text{diámetro promedio de partícula})$ [1]

En la fórmula [1] anterior, $d_{84\%}$ y $d_{16\%}$ representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en una distribución de frecuencia obtenida mediante dispersión de la difracción láser, respectivamente, y el diámetro promedio de partícula es el diámetro promedio de partícula anteriormente definido. El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula también está configurado para que no sea mayor de 0,6 de tal forma que una propiedad de llenado y baja viscosidad durante su uso como una carga orgánica para un material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor o una propiedad de llenado espacial en una aplicación a un material de carbono funcional, por ejemplo, se pueda mejorar adicionalmente, cuando se proporciona un polvo de resina fenólica de aplicación a una amplia gama de campos industriales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, abrasivo y adhesivo. Como aparato para medir el tamaño de las partículas mediante difracción láser, se puede utilizar adecuadamente el Microtrac X100 de Nikkiso Co., Ltd.

Para mejorar el comportamiento del material de sellado para un semiconductor o similar, es preferible que el factor de llenado de una carga introducida en el aglomerante de la resina mejore. Como método para mejorar el factor de llenado de una carga esférica, se puede citar un método para combinar cargas que tengan diferentes tamaños de partícula. En otras palabras, se trata de un método para realizar una combinación/diseño de tal forma que una carga más pequeña se introduzca exactamente entre los huecos de una carga más grande. Aunque la sílice fundida se emplea generalmente como carga para un material de sellado, por ejemplo, materiales de sílice fundida que tienen diferentes tamaños de partícula promedio se mezclan y se utilizan para mejorar el factor de llenado. En aplicación de este tipo de técnica, se necesita una carga que tenga un diámetro promedio de partícula deseado y que tenga una distribución de tamaño de partícula estrecha. De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una carga orgánica para un material de sellado para un semiconductor también aplicable a dicha combinación/diseño. Además, en un campo específico de un adhesivo o similar utilizado para pegar una oblea de CI a un sustrato, por ejemplo, resulta que para dicho campo la mera presencia de una cantidad muy pequeña de una carga que tenga un diámetro de partícula grande (es decir, que tenga una distribución del tamaño de partícula amplia) tiene una influencia negativa sobre el espesor de una capa de unión que causa dificultades durante el uso incluso si el diámetro promedio de partícula es pequeño. De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un polvo de resina fenólica no termofusible que también se puede aplicar de manera adecuada en un campo de ese tipo.

La forma de partícula del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es preferiblemente tan próxima a una forma esférica como sea posible. Más específicamente, la esfericidad es preferentemente al menos 0,5, más preferentemente al menos 0,7, especialmente preferentemente al menos 0,9. A medida que el tamaño de partícula es más cercano a la forma esférica, es decir, a medida que la esfericidad se acerca a 1,0, la propiedad de llenado y la baja viscosidad durante el uso como carga orgánica para un material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor y la propiedad de relleno espacial durante la aplicación al material de carbono funcional, por ejemplo, se pueda mejorar adicionalmente, cuando se proporciona un polvo de resina fenólica de aplicación a una amplia gama de campos industriales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, abrasivo y adhesivo. En esta memoria descriptiva, "esfericidad" denota, en el caso de decidir aleatoriamente un campo visual que contenga 300 partículas primarias durante la observación al microscopio óptico, se seleccionan 10 partículas primarias que tengan las relaciones de aspecto más bajas (es decir, cociente de ejes menores/ejes mayores) y medir las relaciones de aspecto de sus perfiles proyectados como los respectivos de estas 10 partículas primarias, el promedio de estas 10 relaciones de aspecto.

El contenido en fenol libre en el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es preferentemente no superior a 500 ppm. Este contenido de fenol libre es más preferentemente no superior a 300 ppm, adicionalmente preferentemente no superior a 200 ppm. El contenido en fenol libre está configurado para que no sea superior a 500 ppm de forma que se pueda mejorar la seguridad durante la manipulación de la resina fenólica y la seguridad de los productos en el caso de aplicar esta resina fenólica a diferentes productos. En la presente memoria descriptiva, el "contenido en fenol libre" se define como un valor calculado en el siguiente ensayo: En otras palabras, aproximadamente 10 g de una muestra de resina fenólica se pesan con precisión, se extraen en 190 ml de metanol a temperatura de reflujo durante 30 minutos, y se filtra a través de un filtro de vidrio. La concentración de compuesto fenólico en el filtrado se determina mediante cromatografía líquida, y se calcula el peso del compuesto fenólico en el filtrado. La relación entre el peso de este compuesto fenólico y el peso de la muestra, es decir, el peso del compuesto fenólico/el peso de la muestra de resina fenólica se considera como el "contenido en fenol libre".

Además, el contenido en cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es preferentemente no superior a 500 ppm. En el campo de los semiconductores, se requiere material electrónico exento de halógeno por motivos de seguridad con respecto al medio ambiente y la salud, y para mejorar las propiedades electrónicas de la corrosividad de los alambres finos, y el contenido de cloro es preferentemente menor. Si el contenido de color supera 500 ppm, la constante dieléctrica de una composición de resina que contiene el polvo de resina fenólica no termofusible se ve afectada, un contacto o similar se puede corroer con facilidad, y el polvo de resina fenólica no termofusible no cumple las características necesarias como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor. El contenido de cloruro es preferentemente no superior a 100 ppm, y el polvo de resina fenólica no termofusible se puede emplear de manera más adecuada como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor con ese contenido. En esta memoria descriptiva, el "contenido de cloro" es un contenido de cloro calculado con el siguiente método de medida:

- equipo de medida: Analizador de fluorescencia de rayos ZSX100E de Rigaku Corporation

Método de medida: Una muestra de medición (partículas de resina fenólica no termofusible) y aglutinante en polvo para medición se comprimen para formar un aglomerado de medición, y a continuación se realiza un análisis de fluorescencia de rayos x es un modo de barrido EZ con el equipo de medida anteriormente citado. Un valor medido de intensidad de difracción de un rayo $K\alpha$ del cloro se normaliza a partir de una fórmula molecular estimada ($C_7H_6O_1$) de una sustancia de resina fenólica endurecida, y se considera como el contenido de cloro (p/p). Aunque no solo se incluyen los iones cloro, también se incluyen los átomos de cloro de un compuesto organoclorado, o similar en el objeto de la medición por fluorescencia de rayos x, No se introduce intencionadamente ningún compuesto de cloro cuando la resina fenólica no termofusible se produce según el método de acuerdo con la presente invención descrito posteriormente, por ejemplo, y por tanto, se puede decir que el contenido en cloro obtenido a partir de la medición por fluorescencia de rayos x, es sustancialmente igual al contenido en ion cloro.

Aunque el método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible que tiene las excelentes propiedades anteriormente mencionadas no está especialmente limitado, se puede utilizar el siguiente método. El siguiente método para producir un polvo de resina fenólica no termofusible también está incluido en la presente invención.

<Método para producir polvo de resina fenólica no termofusible >

El método para producir un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente las siguientes etapas (1) a (3). Las respectivas etapas se describen ahora detalladamente.

- (1) Una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal,
- (2) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene el polvo de resina fenólica anteriormente mencionado, y
- (3) una etapa de separación-lavado del polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado del líquido de reacción y lavar el mismo.

(1) Etapa de formación del polvo de resina fenólica

En esta etapa, el polvo de resina fenólica se forma haciendo reaccionar el aldehído y el compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido y el agente coloidal de protección. Aunque el aldehído no está especialmente limitado, se pueden citar formaldehído, paraformaldehído, glioxal y benzaldehído, por ejemplo. El aldehído puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el aldehído es preferentemente formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos. Aunque una de las características del método de acuerdo con la presente invención se encuentra en el punto del uso de un catalizador ácido a concentración elevada, como se describe más adelante, el paraformaldehído se despolimeriza en esas condiciones cuando el paraformaldehído, que es un polímero de formaldehído, se utiliza como el aldehído y, por tanto, es teóricamente el formaldehído que contribuye de forma importante a la reacción. El tipo de aldehído utilizado y la

carga del mismo se seleccionan preferentemente de tal forma que el aldehído se disuelve en el medio acuoso de reacción.

Aunque el compuesto fenólico no está especialmente limitado, se pueden citar fenol, naftol, hidroquinona, resorcina, xilanol y pirrogalol, por ejemplo. El compuesto fenólico puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el compuesto fenólico es preferentemente fenol, teniendo en cuenta el equilibrio entre la solubilidad en agua y el comportamiento de la resina fenólica obtenida y el coste. El tipo de compuesto fenólico utilizado y la carga del mismo se seleccionan preferentemente de tal forma que el compuesto fenólico se disuelve en el medio acuoso de reacción.

Más específicamente, la carga (cantidad alimentada) del compuesto fenólico se selecciona preferentemente de tal forma que la concentración (relación en peso) del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de la reacción no es superior a 10 % en peso cuando el fenol o similar se utiliza como el compuesto fenólico, por ejemplo. Cuando se emplea un compuesto fenólico (naftalol o similar, por ejemplo), que tiene una solubilidad en agua más baja, se utiliza de forma deseable una concentración más baja, con el fin de garantizar la disolución en el medio acuoso de la reacción y hacer que el polvo de resina fenólica presente excelentes propiedades (un diámetro promedio de partícula diminuto y un elevado índice de partículas individuales, por ejemplo). El "peso total del líquido de reacción" denota el peso total del compuesto fenólico, el aldehído, el catalizador ácido, el agente coloidal de protección y el medio acuoso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción se ajusta de tal forma que no sea superior al 10 % en peso, de forma que el control de temperatura desde la etapa de inicio de reacción hasta la etapa de formación del polvo de resina fenólica se puede realizar con facilidad. En el caso de iniciar la reacción a una temperatura aproximadamente normal, por ejemplo, no se produce una generación de calor excesiva resultante de una reacción incontrolada o similar que aparece especialmente en la etapa inicial de la reacción cuando la concentración del compuesto fenólico se configura para que no sea superior al 10 % en peso, por lo que se puede formar un polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula pequeño y pueda inhibir la agregación secundaria, mientras que al mismo tiempo se realiza el control de temperatura. Aunque la concentración (relación en peso) del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción puede superar el 10 % en peso, el control de temperatura en la reacción debe poder realizarse adecuadamente en ese caso.

La carga (cantidad alimentada) del aldehído anteriormente mencionado se selecciona preferentemente de tal manera que la relación molar alimentada del compuesto fenólico con respecto al aldehído no es superior a 0,9. La relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído preferentemente no es superior a 0,75, adicionalmente preferentemente no superior a 0,5. La relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído se selecciona por tanto para que no sea superior a 0,9 para que se pueda formar el polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula diminuto, inhibición de la agregación secundaria, una forma casi esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha y que tenga un contenido en fenol libre pequeño. Además, la agregación secundaria se puede suprimir adicionalmente configurando la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído para que no sea superior a 0,75. Para que estas características relacionadas con el polvo de resina fenólica sean más excelentes, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído se ajusta de una forma especialmente preferida para que no sea superior a 0,5. Aunque el límite inferior de la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído no está especialmente limitado, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído se puede reducir aumentando la cantidad del aldehído en el intervalo disuelto en el medio acuoso, por ejemplo, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído es preferentemente al menos 0,1 teniendo en cuenta el uso eficaz de la materia prima.

Aunque en esta etapa el aldehído y el compuesto fenólico anteriormente mencionados reaccionan en medio acuoso, una de las características del método de producción de acuerdo con la presente invención se basa en el punto de que esta reacción se realiza con el catalizador ácido de concentración elevada. Este catalizador ácido es preferentemente un catalizador ácido fuerte. Por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico se pueden citar como dicho catalizador. En particular, el ácido clorhídrico es más preferible, teniendo en cuenta la facilidad de eliminación o las reacciones secundarias en caso de que quede parte del mismo. Los ácidos con un punto de ebullición suficientemente alto también se pueden utilizar suficientemente dependiendo del uso del polvo de resina fenólica. La "concentración elevada" significa específicamente que la concentración molar del catalizador ácido en el líquido de reacción es al menos 2,0 mol/l, más preferentemente al menos 3 mol/l cuando la reacción se inicia a una temperatura aproximadamente normal. En el caso de utilizar ácido clorhídrico como el catalizador ácido, la "concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción" denota la concentración del cloruro de hidrógeno en el líquido de reacción. Para obtener un polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula pequeño e inhibición de la agregación secundaria, especialmente un polvo de resina fenólica con una forma casi esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha y que tenga un contenido en fenol libre pequeño además de lo anterior, la concentración molar del catalizador ácido en el líquido de reacción debe configurarse para ser al menos 2,0 mol/l cuando la reacción se inicia a una temperatura aproximadamente normal. En previsión de una velocidad de reacción adecuada para la producción industrial y de la resistencia al ácido de las instalaciones relacionadas, la concentración molar del catalizador ácido es preferentemente no superior a 6 mol/l. La temperatura inicial de la reacción es por tanto mayor que la temperatura normal, de forma que la concentración

molar del catalizador ácido necesaria para conseguir una velocidad de reacción equivalente es algo menor que en el caso en que la temperatura inicial de la reacción sea aproximadamente la temperatura normal.

5 Otra característica del método de producción de acuerdo con la presente invención se basa en el punto de que la reacción entre el aldehído y el compuesto fenólicos se realiza en presencia del agente coloidal de protección. El agente coloidal de protección contribuye a la formación del polvo de resina fenólica. Para formar un polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula pequeño e inhibición de la agregación secundaria, especialmente un polvo de resina fenólica con una forma casi esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha y que tenga un contenido en fenol libre pequeño además de lo anterior, es necesario utilizar dicho agente coloidal de protección. En la presente invención, se utiliza un agente coloidal de protección soluble en agua preferentemente como el agente coloidal de protección. Por ejemplo, un derivado de polisacárido soluble en agua se puede utilizar de forma adecuada como el agente coloidal de protección soluble en agua. Los ejemplos específicos del derivado de polisacárido soluble en agua que se puede utilizar de forma adecuada incluyen sales de metales alcalinos o sales de amonio de carboximetilcelulosa; adhesivos de almidón natural compuestos principalmente de un derivado de polisacárido soluble en agua tal como goma arábica, acacia, goma guar o goma de garrofín. Aunque el grado de carboximetilación de la celulosa no está especialmente limitado, cuando se utilizan sales de metales alcalinos o sales de amonio de carboximetilcelulosa, existe en el mercado un producto que tiene un grado de carboximetilación de aproximadamente un 75 %, y se puede utilizar de manera adecuada. Cuando el agente coloidal de protección se obtiene en forma de polvo seco, este se puede añadir directamente y disolverse en el líquido de reacción, o bien, se puede preparar con antelación una solución acuosa del agente coloidal de protección y esta se puede añadir al líquido de reacción.

La carga del agente coloidal de protección anteriormente mencionado, que no está especialmente limitada, es preferentemente de 0,01 al 3 % en peso de la carga del compuesto fenólico anteriormente mencionado en peso de sólido. Si la carga del agente coloidal de protección es inferior al 0,01 % en peso, es insuficiente para configurar el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica a un valor que no sea superior a 20 μm , y se requiere el control del tamaño de partícula con otro parámetro tal como la carga de compuesto fenólico o la velocidad de agitación, por ejemplo. Para configurar el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica a un valor que no sea superior a 10 μm , la carga del agente coloidal de protección se ajusta preferentemente a al menos un 0,04 % en peso de la carga del compuesto fenólico. Si la carga del agente coloidal de protección es mayor del 3 % en peso de la carga del compuesto fenólico, la tasa de separación tiende a disminuir en la etapa de separación-lavado descrita posteriormente debido al aumento en la viscosidad del líquido de reacción, se debe prestar especial atención. Se debe mencionar especialmente que el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica se puede controlar ajustando la carga del agente coloidal de protección si la carga del agente coloidal de protección está en el intervalo anteriormente mencionado, especialmente si la carga del agente coloidal de protección es de 0,02 a 1 % en peso de la carga del compuesto fenólico.

Aunque el agua, o un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico acuoso se pueden citar como el medio acuoso anteriormente mencionado, en la presente invención se utiliza preferentemente un disolvente de agua. La carga del medio acuoso se selecciona de esta forma para que la concentración del catalizador ácido esté en el intervalo anteriormente mencionado, y preferentemente seleccionada de forma que la concentración del compuesto fenólico esté adicionalmente en el intervalo preferido anteriormente mencionado.

Los métodos específicos para realizar la reacción con los anteriormente mencionados, el compuesto fenólico, el catalizador ácido y el agente coloidal de protección se van a describir a continuación. Los dos siguientes métodos se pueden citar como los métodos específicos de la reacción: (i) Un método para preparar una mezcla líquida mezclando el catalizador ácido, el agente coloidal de protección y el aldehído en el medio acuoso y posteriormente añadir el compuesto fenólico con agitación del medio líquido, y (ii) un método para preparar una mezcla líquida mezclando el agente coloidal de protección, el aldehído y el compuesto fenólico en el medio acuoso y posteriormente añadir el catalizador ácido mientras se agita el medio líquido.

En cada uno de los métodos (i) y (ii) anteriormente mencionados, el líquido mezclado anteriormente mencionado es preferentemente una solución prácticamente homogénea. En otras palabras, los solutos mezclados en el medio acuoso están preferentemente completamente disueltos, o al menos prácticamente completamente disueltos. En la preparación del líquido mezclado, el orden de mezclado no está especialmente limitado. La temperatura para iniciar la reacción de este líquido mezclado, que no está especialmente limitada, es preferentemente aproximadamente de 10 a 50 °C, más preferentemente aproximadamente de 20 a 40 °C.

En el método (i) anteriormente mencionado, la reacción entre el aldehído y el compuesto fenólico se lleva a cabo mediante adición del compuesto fenólico mientras se agita el líquido mezclado anteriormente mencionado. La adición del compuesto fenólico se puede realizar añadiendo directamente el compuesto fenólico al líquido mezclado, o el compuesto fenólico puede estar previamente disuelto en agua, de forma que es esta solución acuosa la que se añade al líquido mezclado. Esta reacción preferentemente está controlada de forma que la temperatura de reacción es de aproximadamente 10 a 60 °C, preferentemente de aproximadamente 20 a 50 °C. La velocidad de reacción tiende a ser pequeña si la temperatura de reacción está por debajo de aproximadamente 10 °C, aunque existe la posibilidad de ocasionar el engrosamiento del diámetro de partícula o aumentar la cantidad de aglomerados

secundarios si la temperatura de reacción supera los 60 °C. La temperatura para iniciar la reacción del líquido mezclado anteriormente mencionado se ajusta de esta forma de aproximadamente 20 a 30 °C alrededor de la temperatura normal, y la concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción se ajusta de tal forma que no sea superior al 10 % en peso con el fin de no producir una cantidad de calor excesiva, por lo que la reacción se puede llevar a cabo en el intervalo de temperatura preferida anteriormente mencionado por lo que no se realiza demasiado control de la temperatura.

En el método (ii) anteriormente mencionado, la reacción entre el aldehído y el compuesto fenólico se lleva a cabo mediante adición del catalizador ácido mientras se agita el líquido mezclado anteriormente mencionado. La adición del catalizador ácido puede realizarse de una vez, o se puede realizar mediante goteo durante un tiempo constante. Además, la adición del catalizador ácido puede realizarse directamente añadiendo el catalizador ácido al líquido mezclado (cuando se utiliza el ácido clorhídrico como el catalizador ácido, el ácido clorhídrico concentrado se puede añadir directamente, por ejemplo, o bien, el catalizador ácido (ácido clorhídrico concentrado, por ejemplo) se puede diluir con agua, de forma que la solución diluida del catalizador se añada al líquido mezclado. La temperatura de reacción se controla preferentemente para que sea aproximadamente de 10 a 60 °C, preferentemente de 20 a 50 °C, análogamente al caso (i) anteriormente mencionado.

Aunque el líquido de reacción se enturbia gradualmente (suspende) y el polvo de resina fenólica se forma a medida que la reacción progresa en cada uno de los métodos (i) y (ii) anteriormente mencionados, dicho enturbiamiento normalmente se produce después de varias decenas de segundos hasta varios minutos después de la adición del compuesto fenólico o el catalizador ácido. Dicha tendencia es tal que el tiempo necesario para el enturbiamiento, es decir, la precipitación de las partículas de resina fenólica es más corta en el método (ii) que en el método (i). Aunque el líquido de reacción normalmente se vuelve de color rosa pálido a rosa oscuro tras el enturbiamiento, la reacción preferentemente se continúa hasta que dicha coloración se observa en la presente invención. El tiempo hasta la coloración tras el enturbiamiento es generalmente de varias decenas de minutos a varias horas. Aunque haya sido necesario detener la agitación tras la precipitación de las partículas de resina fenólica en el método descrito en el Documento de patente 1 anteriormente mencionado para evitar que las partículas se aglomeren en forma de grumos pegajosos, la agitación se puede llevar a cabo de forma continua también después de la precipitación de las partículas de resina fenólica de acuerdo con el método de producción de la invención usando el agente coloidal de protección. De acuerdo con el método de producción de la invención, por lo tanto, la temperatura del líquido de reacción puede controlarse de forma más estricta, y el líquido de reacción se puede someter a la etapa posterior sin termofusión en un estado donde el grado de polimerización y el grado de reticulación de la resina fenólica son uniformes. Esto puede contribuir a la homogeneidad del polvo de resina fenólica finalmente obtenido.

(2) Etapa no de termofusión

En esta etapa, el polvo de resina fenólica se vuelve no termofusible mediante el calentamiento de líquido de reacción que contiene el polvo de resina fenólica anteriormente mencionado. Dicha no termofusibilidad se consigue reticulando y endureciendo la resina resultante del calentamiento. La temperatura de calentamiento del líquido de reacción en esta etapa es preferentemente al menos 60 °C, más preferentemente al menos 70 °C. Además, la temperatura de calentamiento para el líquido de reacción es preferentemente no superior a 100 °C, más preferentemente no superior a 90 °C. Si la temperatura de calentamiento es inferior a 60 °C, existe una posibilidad de no obtener una no termofusibilidad suficiente. La no termofusibilidad suficiente mencionada aquí significa que el polvo de resina fenólica tiene la "no termofusibilidad" definida anteriormente. Si la temperatura de calentamiento supera los 100 °C, por otra parte, existe la posibilidad de que se requiera un reactor que tenga un condensador o deba tenerse en cuenta la resistencia al ácido de las instalaciones relacionadas. Incluso si la temperatura de calentamiento está en un nivel relativamente bajo de aproximadamente 60 °C, se puede suministrar una no termofusibilidad suficiente proporcionando un tiempo de retención suficiente. El polvo de resina fenólica se puede ajustar a un grado de polimerización deseado y un grado de reticulación deseado en respuesta al uso mediante el ajuste de la temperatura de calentamiento y del tiempo de calentamiento en los intervalos preferidos anteriormente mencionados.

El tiempo de calentamiento, que no está especialmente limitado siempre que se puede suministrar una no termofusibilidad suficiente al polvo de resina fenólica, es típicamente de varios minutos a varias horas, dependiendo de la temperatura de calentamiento. Cuando se avanza a la siguiente etapa tras finalizar este tratamiento térmico, el líquido de reacción se puede enfriar a una temperatura adecuada, o bien, el proceso puede avanzar a la siguiente etapa como tal sin enfriar el líquido de reacción.

(3) Etapa de separación-lavado

En esta etapa, el polvo de resina fenólica no termofusible obtenido se separa del líquido de reacción y se lava. Filtración o compresión, por ejemplo, se pueden utilizar de forma adecuada como el método de separación. Como equipo para esta operación de separación, se puede usar un filtro, un deshidratador centrífugo, una prensa de cintas o un filtro prensa., por ejemplo. Un método de separación que utiliza evaporación tal como una destilación a presión reducida o secado por pulverización tiene la posibilidad de dañar el equipo debido al líquido de reacción que contiene el catalizador ácido a concentración elevada. Cuando se realiza la operación de separación mediante filtración, se puede utilizar un auxiliar de filtración tal como tierra de diatomeas o un floculante. El polvo de resina

fenólica de acuerdo con la presente invención tiene un peso específico de aproximadamente 1,2 a 1,3, y sedimenta en reposo y, por tanto, se puede realizar una operación preliminar como la decantación antes de esta operación de separación.

5 Después, el polvo de resina fenólica separado se lava. La reacción prácticamente completa finaliza con esta operación de lavado. Como método específico de lavado, se pueden citar, (i) un método para añadir una solución de lavado a una torta de resina fenólica separada en la operación de separación anteriormente mencionada (vertido de la solución de lavado sobre la torta de resina fenólica separada sobre el filtro y eliminar la solución de lavado mediante purga de gas o succión, por ejemplo, o (ii) un método para dispersar la torta de resina fenólica separada en la solución de lavado y realizar posteriormente de nuevo la operación de separación, por ejemplo. Como solución de lavado, se puede utilizar agua de forma adecuada. El componente ácido se puede eliminar de la torta de resina fenólica por lavado de la misma con agua.

15 Como parte de la operación de lavado, o en lugar de la operación de lavado con agua anteriormente mencionada, se puede realizar una operación de neutralización poniendo la torta de resina fenólica en contacto con una solución acuosa básica. La reacción de neutralización se realiza de modo que el componente catalizador ácido contenido en la resina fenólica se pueda eliminar de forma eficaz. Como solución acuosa básica utilizada en la reacción de neutralización, se emplea preferentemente una solución básica débil orgánica o inorgánica. Cuando se emplea una solución fuertemente básica concentrada, existe la posibilidad de que las partículas de resina fenólica se decoloren o se disuelvan. Como solución básica débil, se puede usar de forma adecuada una solución diluida de amoníaco, por ejemplo. Esto se debe, cuando se utiliza la solución diluida de amoníaco, la sal formada es soluble en agua y, por tanto, esta sal se puede eliminar por lavado con agua mientras que el propio amoníaco se puede sublimar/eliminar mediante calentamiento.

25 Para extraer/separar los iones cloro infiltrados dentro del polvo de resina fenólica por la reacción, el polvo de resina fenólica separado se lava preferentemente con un alcohol y/o una solución alcalina. Para realizar eficazmente la extracción/separación de los iones cloro, también se puede llevar a cabo el lavado anteriormente mencionado con agua para eliminar por lavado el líquido de reacción de la superficie de la resina fenólica o bien también se puede usar una operación de neutralización de los iones cloro de la superficie de la resina fenólica con una solución alcalina.

35 Se puede emplear un disolvente de lavado (medio de lavado de la solución) empleado para extraer/separar los iones cloro que puede ser el alcohol o la solución alcalina o ambos. El contenido en ion cloro del polvo de resina fenólica no termofusible puede reducirse efectivamente por el lavado con el alcohol y/o la solución alcalina. Más específicamente, el contenido en cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible se puede reducir a no más de 500 ppm, y también es posible reducir el contenido de cloro a no más de 100 ppm o inferior.

40 Se debe mencionar especialmente que el contenido en ion cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible se puede reducir por lavado del mismo con el alcohol y/o la solución alcalina ya que el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica no termofusible es lo suficientemente diminuto y el índice de partículas individuales es alto. En otras palabras, es difícil reducir el contenido en ion cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible con el alcohol y/o la solución alcalina si el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica no termofusible es grande, o el índice de partículas individuales es bajo. También en este punto, por lo tanto, se requiere en la presente invención que el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica no termofusible no sea superior a 20 μm y que el índice de partículas individuales sea al menos 0,7.

50 Como ejemplo preferido de un método específico de lavado con el alcohol y/o de la solución alcalina, se puede citar un método para dispersar el polvo de resina fenólica no termofusible separado del líquido de reacción en el disolvente de lavado (medio de solución de lavado) y agitar el mismo durante un tiempo constante. Tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, el polvo de resina fenólica no termofusible separada del líquido de reacción se puede prelavado anteriormente con agua o similar antes del lavado con el alcohol y/o de la solución alcalina. Como método de prelavado, se puede citar un método para dispersar el polvo de resina fenólica no termofusible separado del líquido de reacción en un medio líquido tal como agua, por ejemplo, y agitación del mismo a temperatura ordinaria hasta una temperatura inferior a 100 °C. Más preferentemente, se emplea agua caliente en el prelavado. Sin embargo, aunque el contenido de cloro se puede reducir hasta cierto punto con este prelavado, es imposible reducir el contenido de cloro hasta una cantidad no superior a 500 ppm solamente mediante este prelavado o se requiere un tiempo extremadamente prolongado para reducir el contenido de cloro a un valor no superior a 500 ppm y, por tanto, el lavado con el alcohol y/o de la solución alcalina se realiza preferentemente, para reducir lo suficientemente el contenido de cloro.

60 El alcohol no está especialmente limitado, pero se pueden citar metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol s-butílico, alcohol t-butílico, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y propilenglicol. por ejemplo. Como se describe más adelante, la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es de aproximadamente 80 a 200 °C, y si la operación de extracción con el alcohol se realiza en una región que supera esta temperatura, la velocidad de extracción aumenta notablemente. Cuando se realiza la extracción de cloro con un alcohol que tiene un bajo punto

- de ebullición endicha región de temperatura preferida, se debe utilizar un autoclave o similar. Cuando se emplea un alcohol que tiene un punto de ebullición elevado, la operación de extracción en la región de temperatura preferida anteriormente mencionada puede realizarse a temperatura normal, mientras que la operación de secado tras el lavado (extracción) se puede complicar. Teniendo en cuenta estos puntos, entre los alcoholes ilustrados, el
- 5 etilenglicol, que tiene un punto de ebullición intermedio con respecto a la temperatura de transición vítrea de la resina fenólica no termofusible y permitir una operación de lavado simple (extracción) y una operación de secado simple, se puede utilizar preferentemente. Como alcohol, solamente se puede utilizar un tipo, o al menos dos tipos se pueden utilizar conjuntamente.
- 10 La carga del alcohol, que no está especialmente limitada, se puede ajustar a al menos 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del contenido sólido del polvo de resina fenólica no termofusible separada del líquido de reacción, por ejemplo.
- 15 Preferentemente, la temperatura de lavado en el tratamiento de lavado que utiliza el alcohol es igual o superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible, más preferentemente una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea. El lavado de esta forma se realiza a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea para convertir el polvo de resina fenólica no termofusible a un estado de caucho, de donde el cloro (especialmente los iones de cloro) contenidos en este polvo de resina fenólica se puede extraer eficazmente al alcohol. El límite superior de la temperatura de lavado, que no está especialmente limitada, se ajusta
- 20 más preferentemente para que no sea superior a 250 °C, para evitar la pirólisis del polvo de resina fenólica no termofusible y el alcohol. La temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención es generalmente de aproximadamente 80 a 200 °C.
- 25 La condición de presión en el lavado con el alcohol no está especialmente limitada, pero el lavado se puede realizar a presión normal o bajo presión. Cuando se emplea un alcohol que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, por ejemplo, el lavado se puede realizar bajo la presión, para configurar la temperatura de lavado a un nivel que sea igual o superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible. El tiempo de lavado, es decir, el tiempo de agitación del líquido de dispersión del polvo de resina fenólica no termofusible no está especialmente limitado, pero se puede ajustar de varios minutos a varias decenas de horas, por ejemplo.
- 30 El lavado anteriormente mencionado con el alcohol puede realizarse solamente una vez, o puede repetirse varias veces, para conseguir el contenido de cloro deseado.
- 35 La solución alcalina durante el lavado con la solución alcalina, que no está especialmente limitada, es preferentemente una solución alcalina débil. Cuando se emplea una solución fuertemente alcalina concentrada, existe la posibilidad de que las partículas de resina fenólica se decoloren o se disuelvan. Además, adicionalmente a lo anterior, una solución de hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, cuyo componente iónico es no volátil, tiene la posibilidad de permanecer también por la operación de secado tras el lavado. Como solución alcalina básica débil, se puede usar de forma adecuada una solución de amoníaco, una solución de piridina o una solución de
- 40 dimetilamina, por ejemplo. En particular, la solución de amoníaco, que tiene elevada capacidad de eliminar el ion cloro, es más preferible. La concentración de amoníaco en la solución de amoníaco, que no está especialmente limitada, es preferentemente una concentración que supera el 0,5 % en peso al 30 % en peso, más preferentemente de 1 a 25 % en peso. Si la concentración de amoníaco no es superior a 0,5 % en peso, los iones cloro en el polvo de resina fenólica no se pueden extraer eficazmente a la solución de amoníaco. Si la concentración de amoníaco
- 45 supera el 30 % en peso, por otra parte, existe la posibilidad de que las partículas de resina fenólica se decoloren o se disuelvan. Si la concentración de amoníaco supera el 30 % en peso, además, la presión de vapor es tan elevada que se necesita un condensador o se requiere el uso de un autoclave dependiendo de la temperatura de lavado (temperatura de extracción).
- 50 La carga de la solución alcalina no está especialmente limitada, pero se puede ajustar a al menos 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del contenido sólido del polvo de resina fenólica no termofusible separada del líquido de reacción, por ejemplo, dependiendo de la concentración de la sustancia alcalina contenida.
- 55 La temperatura de lavado en el tratamiento de lavado que utiliza la solución alcalina no está especialmente limitada, pero los iones de cloro se pueden eliminar eficazmente del polvo de resina fenólica no termofusible incluso a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible. No hay que decirlo, el lavado se puede realizar a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible. Puede ser posible de forma general extraer de forma más eficaz el cloro en un corto periodo de tiempo lavando el polvo de resina fenólica no termofusible a una temperatura igual o superior a la
- 60 temperatura de transición vítrea. Cuando se realiza el lavado con la solución de amoníaco a temperatura elevada, se puede utilizar preferentemente un autoclave o similar. El límite superior de la temperatura de lavado, que no está especialmente limitado, se ajusta más preferentemente para que no sea superior a 250 °C, para evitar la pirólisis del polvo de resina fenólica no termofusible. El límite superior preferentemente no es superior a 100 °C.
- 65 La condición de presión en el lavado con la solución alcalina no está especialmente limitada, pero el lavado se puede realizar a presión normal o bajo presión. Además, el tiempo de lavado, es decir, el tiempo de agitación del

líquido de dispersión del polvo de resina fenólica no termofusible no está especialmente limitado, pero se puede ajustar de varios minutos a varias decenas de horas, por ejemplo.

5 El lavado anteriormente mencionado con la solución alcalina puede realizarse solamente una vez, o puede repetirse varias veces, para conseguir el contenido de cloro deseado.

De acuerdo con la presente invención, es también preferible lavar el polvo de resina fenólica no termofusible tanto con el alcohol como con la solución alcalina, para reducir lo suficientemente el contenido de cloro. En este caso, "tanto con el alcohol como con la solución alcalina" incluye i) un método para emplear un líquido mezclado del alcohol y la solución alcalina como el disolvente de lavado, ii) un método para lavar el polvo de resina fenólica no termofusible con el alcohol y posteriormente lavar el mismo con la solución alcalina, y iii) un método para lavar el polvo de resina fenólica no termofusible con la solución alcalina y posteriormente lavar el mismo con la solución alcalina. Entre estos, los métodos ii) y iii) son preferibles, aunque el método iii) es más preferible ya que el contenido de cloro se puede reducir lo suficiente y también se puede eliminar una sustancia alcalina derivada de la solución alcalina utilizada.

En la presente invención, se proporciona preferentemente una etapa (etapa de lavado posterior) para lavar el polvo de resina fenólica no termofusible con un medio líquido distinto del alcohol y la solución alcalina después del lavado anteriormente mencionado con el alcohol y la solución alcalina. Este medio líquido preferentemente no contiene impurezas iónicas, y se puede citar el agua pura o el agua de intercambio iónico como dicho medio líquido, por ejemplo. El alcohol o la solución alcalina que se adhiere al polvo de resina fenólica no termofusible y la sal formada durante la reacción de neutralización entre la solución alcalina y el catalizador ácido se eliminan mediante este lavado posterior. Se puede realizar una separación sólido-líquido entre el polvo de resina fenólica y la solución de lavado tras el lavado con el alcohol y/o la solución alcalina o después de la etapa de lavado posterior, análogamente a la etapa de separación anteriormente mencionada.

El polvo de resina fenólica lavado se puede usar en el estado que contiene el medio líquido sin secado, y dicho polvo de resina fenólica no termofusible que contienen el medio líquido también pertenece al intervalo de la presente invención. Por ejemplo, se puede usar un polvo de resina fenólica que contiene agua en el caso de preparar un líquido de dispersión acuosa, o similar. Como alternativa, se puede proporcionar una etapa de secado después de la etapa de lavado. Cuando se utiliza como carga orgánica, el polvo de resina fenólica no termofusible está preferentemente seco. Aunque el método de secado no está especialmente limitado, se puede citar un método que utiliza un secador de tipo bandeja estática, un secador ultrarrápido, o un secador de lecho fluidizado, por ejemplo. El secado se realiza de tal forma que se puede obtener un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga una excelente fluidez con un contenido en medio líquido no superior a aproximadamente 5 %. Aunque se puede obtener un polvo de resina fenólica que tiene el índice de partículas individuales adecuado de acuerdo con el método de la invención realizando una ligera pulverización en caso necesario, el índice de partículas individuales se puede mejorar adicionalmente con un pulverizador o similar durante o después de dicha etapa de secado anteriormente mencionada.

De acuerdo con el método de la invención para producir un polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado, un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 20 μm , especialmente no superior a 10 μm , que tiene un índice de partículas individuales de al menos 0,7 y que tiene preferentemente un contenido en cloro no superior a 500 ppm se puede producir mediante un método relativamente sencillo y por un método adecuado a la producción en masa. De acuerdo con el método de producción de la invención, además, se puede producir un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene estas características, así como tener una distribución del tamaño de partícula estrecha, con partículas esféricas, y que tiene un contenido en fenol libre extremadamente bajo, y también es posible reducir el contenido de ion cloro a no más de 100 ppm. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención se puede utilizar adecuadamente para su uso en semiconductores, por ejemplo.

<Composición de resina termoendurecible>

La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención anteriormente mencionado, resina epoxi y un agente de endurecimiento. El contenido en cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible es preferentemente no superior a 500 ppm. Esta composición de resina termoendurecible contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de la invención con un contenido reducido de cloro, especialmente en contenido en ion cloro, en donde el mismo se suministra con elevada resistencia térmica, comportamiento dinámico etc. pertenecientes a la resina fenólica, y se puede utilizar adecuadamente como material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor. La elevada resistencia térmica de la composición de resina termoendurecible no solo es el resultado de la elevada resistencia térmica perteneciente al propio el polvo de resina fenólica no termofusible, sino que también es resultado del polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi que constituyen un material compuesto. En otras palabras, el polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi forman un material compuesto blando debido a la reacción entre un grupo hidroxilo de la estructura principal del fenol que pertenece al polvo de resina fenólica no termofusible y un grupo glicidilo de la resina epoxi. La resistencia de la interfase entre el

polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi aumenta debido a la formación de dicho material compuesto, en donde la composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención tiene una excelente resistencia térmica. Es también un factor de la elevada resistencia térmica que la diferencia entre el coeficiente de dilatación lineal del polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi sea pequeña.

5 En la composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención, la carga de polvo de resina fenólica no termofusible que es una carga orgánica, que no está especialmente limitado, se puede ajustar de 20 a 900 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi y un agente de endurecimiento del mismo cuando se utiliza la resina epoxi como resina aglutinante, por ejemplo. Cuando se utiliza la composición de resina termoendurecible como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor, la carga del polvo de resina fenólica no termofusible se ajusta preferentemente de 60 a 500 partes en peso, se ajusta más preferentemente de 300 a 400 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi y un agente de endurecimiento del mismo cuando se utiliza la resina epoxi como resina aglutinante. Si la carga es inferior a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi y un agente de endurecimiento del mismo cuando se utiliza la resina epoxi como resina aglutinante, el efecto de suministrar resistencia térmica tiende a ser difícil de obtener. Si la carga supera 900 partes en peso, por otra parte, es difícil obtener una estructura densa ya que el polvo de resina fenólica no es termofusible, y la aplicación está generalmente limitada a un uso que no requiera densidad. Si el polvo de resina fenólica no termofusible en una cantidad superior a las 500 partes en peso se añade con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi y el agente de endurecimiento del mismo, no se puede obtener una fluidez excelente como material de sellado para un semiconductor o el adhesivo para un semiconductor.

25 Como la resina epoxi, se puede utilizar una bien conocida, una resina epoxi de tipo éter de glicidilo o fenol se puede utilizar adecuadamente, por ejemplo. Los ejemplos específicos son el bisfenol A (o AD, S o F) glicidil éter, bisfenol A glicidil éter hidrogenado, aducto de óxido de etileno con bisfenol A glicidil éter, aducto de óxido de propileno con bisfenol A glicidil éter, resina novolac con glicidil éter de fenol, resina novolac con glicidil éter de cresol, resina novolac con glicidil éter, resina de naftaleno con glicidil éter, glicidil éter trifuncionalizado (o tetrafuncionalizado), resina fenólica con glicidil éter de ciclopentadieno, glicidil éter de ácido dimérico, glicidil amina trifuncionalizada (o tetrafuncionalizada) y resina de naftaleno con glicidil amina. Estos se pueden utilizar en solitario o en una combinación de al menos dos tipos.

35 El agente de endurecimiento se añade para endurecer la resina epoxi anteriormente mencionada. El agente de endurecimiento de la resina epoxi no está especialmente limitado, se puede utilizar una bien conocido. Los ejemplos específicos son un compuesto fenólico, amina alifática, amina cicloalifática, poliamina aromática, poliamida, anhídrido de ácido alifático, anhídrido de ácido cicloalifático, anhídrido de ácido aromático, dicianidamida, dihidrazida de ácido orgánico, complejo de trifluoruro de boro con amina, imidazol y amina terciaria, por ejemplo.

40 La carga del agente de endurecimiento, que no está especialmente limitado, se puede ajustar en el intervalo generalmente usado en este campo, y se puede ajustar de 5 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxi, por ejemplo. Sin embargo, el agente de endurecimiento, añadido generalmente en un peso correspondiente al equivalente en epoxi de la resina epoxi, se añade preferentemente con una carga ligeramente menor que el peso correspondiente al equivalente en epoxi de la presente invención. Esto se debe a que el polvo de resina fenólica no termofusible reacciona con el grupo glicidilo del grupo epoxi en la superficie del mismo, o en las proximidades de la superficie, como se ha descrito anteriormente en el presente documento y, por tanto, el agente de endurecimiento se vuelve excesivo si el agente de endurecimiento se añade según el equivalente en epoxi. El exceso de agente de endurecimiento puede ejercer una influencia negativa tal como una reducción en una propiedad termofísica o una fuga. La cantidad a reducir, no se puede decir obligatoriamente, ya que la misma depende del tipo de resina epoxi, la carga de polvo de resina fenólica no termofusible, el tipo de agente de endurecimiento y similares, se puede ajustar de aproximadamente 5 a 10 % del peso correspondiente al equivalente de epoxi de la resina epoxi.

55 La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención puede incluir además un acelerador del endurecimiento. Como acelerador del endurecimiento, se puede usar uno bien conocido, y se pueden citar imidazol, un derivado de dicianamida, hidrazida del ácido dicarboxílico, trifenilfosfina, tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio, imidazoletetrafenilborato de 2-etil-4-metilo y 1,8-diazabicyclo [5.4.0]undeceno-7-tetrafenilborato, por ejemplo. La carga del acelerador del endurecimiento, que no está especialmente limitado, se puede ajustar de 0 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxi, por ejemplo.

60 La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención puede incluir otro aditivo distinto del anterior. Por ejemplo, un agente antiespumante, un agente nivelador, un agente colorante, un diluyente (disolvente orgánico o similar), un modificador de la viscosidad, un tensioactivo, un estabilizante de la luz, un antioxidante, un asistente retardante de incendios, resina termoplástica y resina termoendurecible distinta a la resina epoxi, que se pueden citar como aditivo adicional. La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención puede incluir además otra carga orgánica distinta al polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención o una carga inorgánica. Por ejemplo, carbón y una carga basada en caucho (carga de caucho acrilonitrilo butadieno, carga de caucho de silicona o similar), que se pueden citar como otra carga

orgánica. Por otra parte, una carga metálica tal como polvo de plata, polvo de oro, polvo de cobre y polvo de níquel; gel de sílice (sílice fundida, sílice triturada o sílice pirolizada), alúmina, nitruro de boro, titanía, vidrio, óxido de hierro, material cerámico, silicato de calcio y mica, que se pueden citar como carga inorgánica.

- 5 La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención se puede obtener mezclando y amasando el polvo de resina fenólica no termofusible, la resina epoxi, el agente de endurecimiento y el resto de aditivos añadidos de ser necesario en un molino de triple rodillo o en un molino de bolas.

- 10 Cuando se utiliza la composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente invención como adhesivo para un semiconductor, es también es preferible moldear la composición de resina termoendurecible en forma pelicular, para mejorar la viabilidad en la producción del semiconductor, o similar. Como método para preparar una película adhesiva, se puede citar un método para formar una capa de la composición de resina aplicando la composición de resina termoendurecible sobre un sustrato, secado del mismo y retirada posterior del sustrato. por ejemplo. La temperatura de secado, que no está especialmente limitado, se puede ajustar de aproximadamente 50 a 15 200 °C, por ejemplo.

Aunque la presente invención se describirá ahora más detalladamente con referencia a los Ejemplos, la presente invención no se limita a estos.

- 20 [Preparación de polvo de resina fenólica no termofusible]

<Ejemplo 1>

- 25 Se obtuvo una solución homogénea al preparar 2000 g de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 10 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 16 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 8 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 70 g de fenol al 30 95 % en peso a 30 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,7 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 120 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En ese momento, la temperatura del líquido de 35 reacción había alcanzado 30 °C. Tras la coloración del líquido de reacción, el líquido de reacción se calentó a 80 °C mediante calefacción externa, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Después, este líquido de reacción se filtró, y la torta obtenida se lavó con 500 g de agua, se suspendió a continuación en 500 g de una solución de amoníaco al 0,5 % en peso, y se sometió a una reacción de neutralización a 40 °C durante una hora. Se obtuvieron 80 g de un polvo de resina fenólica 1A de color amarillo claro mediante filtración con succión de esta 40 suspensión con un aspirador después de la reacción de neutralización, lavado de la misma con 500 g de agua y secado de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas.

<Ejemplo 2>

- 45 Se obtuvo un polvo de resina fenólica 2A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de formaldehído se ajustó a un 18 % en peso y la concentración de ácido clorhídrico se ajustó a un 18 % en peso en el líquido mezclado. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,06, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,3 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio después de aproximadamente 150 segundos desde la adición del fenol. y no se produjeron problemas durante el funcionamiento, tal como la adhesión de la resina a la pared del recipiente, o similar. La Fig. 2 muestra una 50 micrografía óptica del polvo de resina fenólica obtenido en este Ejemplo.

<Ejemplo 3>

- 55 Se obtuvo un polvo de resina fenólica 3A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de formaldehído se ajustó a un 7 % en peso y la concentración de ácido clorhídrico se ajustó a un 20 % en peso en el líquido mezclado. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,15, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,9 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. y no se produjeron problemas durante el funcionamiento, tal como la adhesión de la resina a la pared del recipiente, o similar. La Fig. 3 muestra una 60 micrografía óptica del polvo de resina fenólica obtenido en este Ejemplo.

65

<Ejemplo 4>

Se obtuvieron 62 g de un polvo de resina fenólica 4A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que se añadieron 52 g de fenol del 95 % en peso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 2,4 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,08, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 6,0 mol/l.

<Ejemplo 5>

Se obtuvieron 115 g de un polvo de resina fenólica 5A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que se añadieron 105 g de fenol del 95 % en peso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 4,7 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,16, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,8 mol/l.

15 <Ejemplo 6>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 1156 g de una solución mezclada por mezclado de 556 g de una solución acuosa de formaldehído del 36 % en peso, 70 g de fenol del 95 % en peso y 530 g de agua entre sí, y posterior adición de 8 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 914 g de ácido clorhídrico del 35 % en peso a 30 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,7 mol/l, idéntica a la del Ejemplo 1. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 20 segundos desde la adición del ácido clorhídrico. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, el líquido de reacción se volvió de color rosa después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. De esta forma, se obtuvieron 78 g de un polvo de resina fenólica 6A realizando el calentamiento, separación, lavado y secado de forma análoga al Ejemplo 1.

30 <Ejemplo 7>

Se obtuvieron 240 g de un polvo de resina fenólica 7A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 6, salvo que se añadieron 204 g de fenol del 95 % en peso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 8,8 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,31, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,4 mol/l.

<Ejemplo 8>

Se obtuvieron 200 g de un polvo de resina fenólica 8A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 6, salvo que se utilizaron 278 g de una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, 204 g de fenol del 95 % en peso y 803 g de agua para preparar el líquido de la mezcla. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 8,8 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,62, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,4 mol/l.

45 <Ejemplo 9>

La reacción se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 1, salvo en que se empleó una solución acuosa de paraformaldehído con la misma concentración en peso en lugar de emplear la solución acuosa de formaldehído del 36 % en peso. El curso de la reacción fue prácticamente idéntico al del Ejemplo 1, y se obtuvieron 77 g de un polvo de resina fenólica 9A.

<Ejemplo 10>

Se obtuvo un polvo de resina fenólica 10A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de ácido clorhídrico en la solución mezclada se ajustó al 8 % en peso y el líquido de reacción se calentó a 50 °C mediante calefacción externa, tras la adición de fenol del 95 % en peso y se calentó a 80 °C, después de colorear el líquido de reacción. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 2,3 mol/l.

60 <Ejemplo comparativo 1>

Se obtuvieron 80 g de un polvo de resina fenólica 1C realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que se utilizaron 8 g de agua en lugar de 8 g de la solución acuosa de sal sódica de carboximetil celulosa al 2 % en peso. El curso de la reacción fue similar al del Ejemplo 1, salvo que el líquido de reacción se volvió turbio después de aproximadamente 95 segundos después de la adición del fenol. La Fig. 4 muestra una micrografía óptica del

polvo de resina fenólica obtenido en este Ejemplo comparativo. Como se muestra en la Fig. 4, se entiende que las partículas primarias se agregan de forma relativamente frecuente en el polvo de resina fenólica 1C. El índice de partículas individuales del polvo de resina fenólica 1C es 0.60.

5 <Ejemplo comparativo 2>

La reacción se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de ácido clorhídrico en los 2000 g de la solución mezclada se ajustó al 8 % en peso. No se apreció enturbiamiento del recipiente de reacción, y no se obtuvo polvo de resina fenólica. La concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de
10 reacción es 1,5 mol/l.

<Ejemplo comparativo 3>

La reacción se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 6, salvo que se utilizaron 140 g de una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, 204 g de fenol del 95 % en peso y 940 g de agua para preparar el líquido de la mezcla. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 8,8 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 1,23, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,5 mol/l. Cuando se inicia el calentamiento del líquido de reacción, la resina se adhiere a la pared del recipiente de reacción. Se obtuvieron aproximadamente 50 g de un polvo de
15 resina fenólica 3C filtrando el polvo que estaba en suspensión hasta finalizar el calentamiento y realizar el lavado, la neutralización y el secado. Cuando las partículas fueron observadas con un microscopio, se observó un gran número de partículas indeterminadas, y la esfericidad y el índice de partículas individuales fueron imposibles de obtener.

25 Varias propiedades mostradas en la Tabla 1 se midieron en el polvo de resinas fenólicas 1A a 10A, 1C y 3C. La Tabla 1 muestra los resultados de las mediciones junto con las condiciones de reacción.

[Tabla 1]

	Condiciones de reacción			Polvo de resina fenólica	No termofusibilidad (sí/no)	Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coeficiente de variación	Esfericidad	Contenido en fenol libre (ppm)
	Concentración de fenol (% en peso)	P/A *2 (relación molar)	Concentración de ácido clorhídrico *3 (mol/l)								
Ejemplo 1	3,2	0,11	4,7	1A	sí-	5	5	1,00	0,49	0,99	90
Ejemplo 2	3,2	0,06	5,3	2A	sí	4	3	0,99	0,38	0,99	90
Ejemplo 3	3,2	0,15	5,9	3A	sí	6	7	0,80	0,55	0,90	290
Ejemplo 4	2,4	0,08	4,8	4A	sí	3	3	1,00	0,39	0,99	30
Ejemplo 5	4,7	0,16	4,6	5A	sí	7	7	0,80	0,48	0,78	200
Ejemplo 6	3,2	0,11	4,7	6A	sí	5	2	0,99	0,42	0,99	20
Ejemplo 7	8,8	0,31	4,4	7A	sí	6	2	0,99	0,56	0,99	180
Ejemplo 8	8,8	0,62	4,4	8A	sí	8	5	0,80	0,48	0,99	220
Ejemplo 9	3,2	0,11	4,7	9A	sí	5	5	0,99	0,57	0,99	100
Ejemplo 10	3,2	0,11	2,3	10A	sí	12	12	0,70	0,59	0,88	230
Ejemplo comparativo 1	3,2	0,11	4,7	1C	sí	5	17	0,60	0,67	0,80	200
Ejemplo comparativo 2	3,2	0,11	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 3	8,8	1,23	4,5	3C	no	40	30	-	0,87	-	1100

*1: concentración (% en peso) de compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción. *2: relación molar de alimentación de compuesto fenólico con respecto al aldehído. *3: concentración molar de ácido clorhídrico en el líquido de reacción.

<Ejemplo 11>

Tras obtener una resina fenólica en polvo realizando la reacción de una forma similar a la del Ejemplo 1, salvo por la cantidad de sal sódica de carboximetilcelulosa sódica, que es un agente coloidal de protección con respecto al fenol se alteró de varias formas, se midió el diámetro promedio de partícula de cada polvo de resina fenólica. La Fig. 5 es un gráfico que muestra la relación entre la concentración del agente coloidal de protección (peso (ppm) del agente coloidal de protección con respecto al peso total de un líquido de reacción) y el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica. El intervalo de medición de 13 a aproximadamente 103 ppm de concentración del agente coloidal de protección corresponde al intervalo de 0,04 a 0,32 % en peso en términos de la relación (% en peso) de la carga del agente coloidal de protección/carga del fenol. Como se muestra en la Fig. 5, se ha reconocido que el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica obtenido se puede controlar mediante el ajuste de la carga del agente coloidal de protección. En otras palabras, se ha reconocido que el diámetro promedio de partícula se puede reducir aumentando la carga del agente coloidal de protección.

<Ejemplo 12>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 10 kg de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 8 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 17 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 20 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 400 g de fenol al 95 % en peso a 40 °C agitando la solución. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,65 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,15, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,0 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 70 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. Tras la coloración del líquido de reacción, el líquido de reacción se calentó a 80 °C mediante calefacción externa, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Después, se obtuvieron aproximadamente 700 g de un polvo de resina fenólica 12A-a húmero mediante la filtración de este líquido de reacción y lavado de la torta de polvo de resina fenólica obtenida con 1 kg de agua. Cuando se secó una parte de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas y posteriormente se sometió a una medición mediante fluorescencia de rayos x, el contenido en cloro del polvo de resina fenólica fue aproximadamente 6500 ppm. El diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica 12A-a fue 3,5 µm.

Después, 500 g del polvo de resina fenólica 12A-a húmero anteriormente mencionado se dispersó en 5 l de agua de intercambio iónico, se calentó a 95 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico, para obtener un polvo de resina fenólica 12A-b (correspondiente a un peso seco de 320 g). Cuando una parte del polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas y se sometió a mediante fluorescencia de rayos x, el contenido de cloro fue 1100 ppm.

Después, el polvo de resina fenólica 12A-b húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) se dispersó en 900 g de etilenglicol, se calentó a 180 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. Después, el líquido de dispersión se filtró después de enfriar el mismo a temperatura normal, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó en una corriente de nitrógeno a 180 °C durante cinco horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 12A-c. El contenido de cloro en el polvo de resina fenólica 12A-c fue 70 ppm.

<Ejemplo 13>

Se obtuvieron 280 g de un polvo de resina fenólica 13A de una forma similar al Ejemplo 12, salvo que el lavado con etilenglicol se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 12 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 13A fue 10 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

<Ejemplo 14>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 10 kg de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 8 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 18 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 30 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de esta solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 400 g de fenol al 95 % en peso a 40 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,64 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,15, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,3 mol/l. El líquido

de reacción se volvió turbio en aproximadamente 60 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. Tras la coloración del líquido de reacción, el líquido de reacción se calentó a 80 °C mediante calefacción externa, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Después, se obtuvieron aproximadamente 700 g de un polvo de resina fenólica 14A-a húmedo mediante la filtración de este líquido de reacción y lavado de la torta de polvo de resina fenólica obtenida con 1 kg de agua. Cuando se secó una parte de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas y posteriormente se sometió a una medición mediante fluorescencia de rayos x, el contenido en cloro del polvo de resina fenólica fue aproximadamente 6500 ppm. El diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica 14A-a fue 5,8 µm.

Después, 500 g del polvo de resina fenólica 14A-a húmedo anteriormente mencionado se dispersó en 5 l de agua de intercambio iónico, se calentó a 95 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico, para obtener un polvo de resina fenólica 14A-b (correspondiente a un peso seco de 320 g). Cuando una parte del polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas y se sometió a mediante fluorescencia de rayos x, el contenido de cloro fue 1700 ppm.

Después, el polvo de resina fenólica 14A-b húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) se dispersó en 900 g de etilenglicol, se calentó a 180 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. Después, el líquido de dispersión se filtró después de enfriar el mismo a temperatura normal, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó en una corriente de nitrógeno a 180 °C durante cinco horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 14A-c. El contenido de cloro en el polvo de resina fenólica 14A-c fue 90 ppm.

<Ejemplo 15>

Se obtuvieron 280 g de un polvo de resina fenólica 15A de una forma similar al Ejemplo 14, salvo que el lavado con etilenglicol se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 14 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 15A fue 30 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

<Ejemplo 16>

500 g del polvo de resina fenólica 12A-a obtenidos en el Ejemplo 12 se dispersaron en 1,5 l (1350 g) de una solución de amoníaco al 25 % en peso, se calentó a 37 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas, para obtener 320 g de un polvo de resina fenólica 16A. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 16A fue 300 ppm.

<Ejemplo 17>

Se obtuvieron 320 g de un polvo de resina fenólica 17A de una forma similar al Ejemplo 16, salvo que el lavado con la solución de amoníaco al 25 % se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 16 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 17A fue 50 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado. <Ejemplo 18>

El polvo de resina fenólica 12A-b húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) se dispersó en 900 g de una solución de amoníaco al 25 % en peso, y se agitó a 80 °C durante dos horas en un autoclave. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 18A. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 18A no superó el límite de detección (10 ppm).

<Ejemplo 19>

El polvo de resina fenólica 12A-a húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) obtenido en el Ejemplo 12 se dispersó en 900 g de etilenglicol, se calentó a 180 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. Después, el líquido de dispersión se filtró después de enfriar el mismo a temperatura normal, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó en una corriente de nitrógeno a 180 °C durante cinco horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 19A. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 19A fue 300 ppm.

<Ejemplo 20>

Se obtuvieron 280 g de un polvo de resina fenólica 20A de una forma similar al Ejemplo 19, salvo que el lavado con etilenglicol se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 19 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 20A fue 60 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

<Ejemplo comparativo 4>

10 100 partes en peso de fenol, 39 partes en peso de paraformaldehído de un 92 % en peso, 9 partes en peso de hexametilentetraamina y 1 parte en peso de goma arábica se disolvieron en 100 partes en peso de agua. 7 partes en peso de Bellpearl R800 (de Air Water Inc.) se añadieron como sustancia nuclear, y la mezcla se calentó a 85 °C en 60 minutos agitando suavemente la misma, y se hizo reaccionar adicionalmente durante 60 minutos manteniendo la temperatura de 85 °C. El líquido de reacción obtenido se enfrió y se sometió a una separación sólido-líquido, para
15 obtener una resina de resol esférica con un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 500 µm. 100 partes en peso de esta resina de resol esférica se dispersaron en una solución que contenía 1000 partes en peso de ácido clorhídrico al 17 % en peso y formaldehído al 9 % en peso, se calentó a 80 °C y se mantuvo durante una hora. El líquido de reacción se sometió a una separación sólido-líquido mediante filtración, se lavó con agua, y a continuación se secó a 85 °C durante cinco horas. La resina obtenida no mostró prácticamente no termofusibilidad alguna, manteniendo el modo esférico y el tamaño de partícula. La esfericidad fue 1,0, el índice de partículas individuales fue 1,0, el diámetro promedio de partícula fue aproximadamente 500 µm, la solubilidad en metanol en ebullición fue del 6 %, y el contenido de cloro fue 4500 ppm. El diámetro promedio de partícula se leyó directamente de la distribución del tamaño de partícula de una imagen de microscopio óptico.

25 Estas partículas de resina fenólica no termofusible que tienen el diámetro promedio de partícula de aproximadamente 500 µm se sometieron a un tratamiento de lavado dos veces con etilenglicol de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 13, para obtener un polvo de resina fenólica 4C. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 4CA fue 1200 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

30 <Ejemplo de referencia 1>

500 g del polvo de resina fenólica 14A-b (contenido en ion cloro 1700 ppm) obtenida en el Ejemplo 14 anteriormente mencionado se dispersó en 5 l de agua de intercambio iónico, se calentó a 95 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina
35 fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas, para obtener un polvo de resina fenólica 1S. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 1S fue 700 ppm.

<Ejemplo de referencia 2>

40 Se obtuvo un polvo de resina fenólica 2S realizando una operación similar a la del Ejemplo de referencia 1 para el polvo de resina fenólica 1S. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 2S fue 600 ppm.

<Ejemplo de referencia 3>

45 Se obtuvo un polvo de resina fenólica 3S realizando una operación similar a la del Ejemplo de referencia 1 para el polvo de resina fenólica 2S. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 3S fue 550 ppm.

50 Varias propiedades mostradas en la Tabla 2 se midieron en el polvo de resinas fenólicas 12A a 20A, 4C y 1S a 3S. La Tabla 2 muestra los resultados de las mediciones junto con las condiciones de reacción. La Tabla 2 también muestra los resultados del polvo de las resinas fenólicas 1C y 3C.

[Tabla 2]

	Condiciones de reacción			Polvo de resina fenólica	No termofusibilidad (sí/no)	Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coeficiente de variación	Esfericidad	Contenido en fenol libre (ppm)	Contenido en ácido clorhídrico (ppm)	
	Concentración de fenol *1 (% en peso)	P/A *2 (relación molar)	Concentración de ácido clorhídrico *3 (mol/l)										
Ejemplo 12	3,65	0,15	5,0	12A-a	sí	5	3,5	1,0	0,45	0,98	160	Aproximadamente 6500	
Ejemplo 13	3,65	0,15	5,0	12A-b	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	90	1100	
				12A-c	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	70	
				13A	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	10	
Ejemplo 14	3,64	0,15	5,3	14A-a	sí	5	5,8	0,9	0,55	0,95	280	Aproximadamente 6500	
				14A-b	sí	5	5,8	0,9	0,55	0,95	180	1700	
Ejemplo 15	3,64	0,15	5,3	14A-c	sí	0	5,8	0,9	0,55	0,95	ND	90	
				15A	sí	0	5,8	0,9	0,55	0,95	ND	30	
Ejemplo 16	3,65	0,15	5,0	16A	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	30	300	
Ejemplo 17	3,65	0,15	5,0	17A	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	50	
Ejemplo 18	3,65	0,15	5,0	18A	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	ND	
Ejemplo 19	3,65	0,15	5,0	19A	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	300	
Ejemplo 20	3,65	0,15	5,0	20A	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	60	
Ejemplo comparativo 1	3,2	0,11	4,7	1C	sí	5	17	0,6	0,67	0,80	200	Aproximadamente 7200	
Ejemplo comparativo 3	8,8	1,23	4,5	3C	no	40	30	-	0,87	-	1100	Aproximadamente 6800	
Ejemplo comparativo 4	-	-	-	4C	sí	6	500	1,0	-	1,0		1200	
Ejemplo de referencia 1	3,65	0,15	5,0	1S	sí	4	5,8	0,9	0,55	0,95	250	700	
Ejemplo de referencia 2	3,65	0,15	5,0	2S	sí	3	5,8	0,9	0,55	0,95	200	600	

	Condiciones de reacción			Polvo de resina fenólica	No termofusibilidad (sí/no)	Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coeficiente de variación	Esfericidad	Contenido en fenol libre (ppm)	Contenido en ácido clorhídrico (ppm)
	Concentración de fenol *1 (% en peso)	P/A *2 (relación molar)	Concentración de ácido clorhídrico *3 (mol/l)									
Ejemplo de referencia 3	3,65	0,15	5,0	3S	sí	3	5,8	0,9	0,55	0,95	200	550

*1: concentración (% en peso) de compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción. *2: relación molar de compuesto fenólico con respecto al aldehído. *3: concentración molar de ácido clorhídrico en el líquido de reacción.

De cada uno de los Ejemplos 12 a 20 anteriormente mencionados, fue posible obtener de forma eficaz un polvo de resina fenólica con un contenido de cloro no superior a 100 ppm mediante lavado con etilenglicol y/o lavado con una solución de amoníaco. El alcohol tal como etilenglicol tiene una propiedad química fácilmente difundida en las partículas de resina fenólica y mejora la velocidad de difusión de los iones cloro en la resina fenólica y, por tanto, era lógicamente posible realizar el lavado de una forma eficaz. El lavado se realiza lógicamente de forma preferida en una región de alta temperatura, donde la motilidad de las moléculas de la resina fenólica aumenta. Esto también se aplica al caso de utilizar la solución de amoníaco, de tal forma que la disolución de amoníaco se difunde al interior de las partículas de resina fenólica mejorando de esta forma la velocidad de difusión de los iones cloro en la resina fenólica y, por tanto, era lógicamente posible realizar el lavado.

Observando cada uno de los Ejemplos de referencia 1 a 3, por otra parte, los iones cloruro se eliminaron de las superficies de las partículas de resina fenólica durante el primer lavado (polvo de resina fenólica 14A-b: contenido el cloro 1700 ppm) y el segundo lavado (polvo de resina fenólica 1S: el contenido en cloro es 700 ppm) con agua caliente y, por tanto, se observa una reducción en el contenido de cloro, mientras que los iones cloro confinados en la resina fenólica siguen presentes en gran cantidad, ya que la diseminación por difusión de estos iones cloro internamente presentes hacia las superficies de las partículas está determinada por la velocidad, por lo que el efecto de lavado disminuye notablemente en el tercer y cuarto lavado con agua caliente, como resultado. Cuando se emplea agua caliente, el contenido de cloro no se reduce por debajo de 500 ppm incluso si el lavado se realiza cuatro veces, y esta operación es extremadamente ineficaz. Como se muestra en el Ejemplo comparativo 4, además, se ha reconocido que el contenido de cloro no se reduce lo suficiente en una resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula relativamente grande, incluso tras el lavado con alcohol.

La Fig. 6 es una micrografía de barrido electrónico (fotografía SEM, 500 aumentos) del polvo de resina fenólica 12A-c obtenido en el Ejemplo 12. La Fig. 7 es otra fotografía SEM ampliada (3500 aumentos) del polvo de resina fenólica 12A-c. Como se entiende de las Figs. 6 y 7 y la Tabla 2, el diámetro promedio de partícula, el índice de partículas individuales, la esfericidad u el estado superficial de las partículas de resina fenólica prácticamente no se alteraron ni siquiera después del lavado con etilenglicol o el lavado con solución de amoníaco, y se ha confirmado que el lavado con etilenglicol o la solución de amoníaco no tiene una influencia negativa sobre las partículas de resina fenólica.

[Preparación de la composición de resina termoendurecible]

<Ejemplo 21>

Se obtuvo un polvo, que es una composición de resina termoendurecible amasando 6 partes en peso del polvo de resina fenólica 13A obtenido en el Ejemplo 13 anteriormente mencionado y 4 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD-128" de Tohto Kasei Co., Ltd.) en un rodillo calentado calentando el mismo a 70 °C, amasando posteriormente la mezcla añadiendo 0,2 partes en peso más de 2-etil-4-metilimidazol como agente de endurecimiento, retirar la sustancia amasada del rodillo caliente y pulverizándola tras enfriamiento. Esta composición de resina termoendurecible mostró una liquidez excelente en estado fundido, con un tiempo de gel a 150 °C de 33 segundos y un tiempo de gel a 200 °C de 18 segundos.

Después, esta composición de resina termoendurecible se conformó en un molde calentado a 180 °C y se mantuvo con una presión de 20 kgf/cm² durante tres minutos para obtener una sustancia endurecida. La sustancia endurecida obtenida tuvo un peso específico de 1,24, y era ligera.

<Ejemplo 22>

Se obtuvo un polvo, que es una composición de resina termoendurecible amasando 6 partes en peso del polvo de resina fenólica 13 A obtenido en el Ejemplo 13 anteriormente mencionado y 4 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD8125" de Tohto Kasei Co., Ltd.) en un rodillo calentado calentando el mismo a 70 °C, amasando posteriormente la mezcla añadiendo 0,2 partes en peso más de 2-etil-4-metilimidazol como agente de endurecimiento, retirar la sustancia amasada del rodillo caliente y pulverizándola tras enfriamiento. Esta composición de resina termoendurecible mostró una liquidez excelente en estado fundido, con un tiempo de gel a 150 °C de 25 segundos y un tiempo de gel a 200 °C de 14 segundos.

Después, esta composición de resina termoendurecible se conformó en un molde calentado a 180 °C y se mantuvo con una presión de 20 kgf/cm² durante tres minutos para obtener una sustancia endurecida. La sustancia endurecida obtenida tuvo un peso específico de 1,24, y era ligera. Además, la sustancia endurecida obtenida tuvo un contenido de cloro de 70 ppm, y se pudo usar de forma excelente como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor.

<Ejemplo 23>

Se obtuvo una composición de resina termoendurecible semilíquida amasando 15 partes en peso del polvo de resina fenólica 13A obtenido en el Ejemplo 13 anteriormente mencionado, 60 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD-8125" de Tohto Kasei Co., Ltd.), 6 partes en peso de resina novolac de fenol (TD-2093 de Dainippon Ink and

Chemicals, Inc.) y 4 partes en peso de diciandiamida como agentes de endurecimiento.

<Ejemplo 24>

5 Se obtuvo una composición termoendurecible amasando 60 partes en peso del polvo de resina fenólica 15A
 obtenido en el Ejemplo 15 anteriormente mencionado, 40 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD-8125" de
 Tohto Kasei Co., y 2 partes en peso de 2-etil-4-metil imidazol como agente de endurecimiento. Por otra parte, se
 obtuvo una composición de resina termoendurecible II amasando 106 partes en peso de sílice fundida (FB-301 de
 10 Denki Kagaku Kogyo K.K.) en lugar del polvo de resina fenólica 15A y 2 partes en peso de 2-etil-4-metil imidazol
 como agente de endurecimiento. La relación en volumen entre el polvo de resina fenólica 15A de la composición de
 resina termoendurecible I y la relación en volumen de la sílice fundida en la composición de resina termoendurecible
 II son idénticas entre sí. Después, la composición de resina termoendurecible I y la composición de resina
 termoendurecible II se calentaron/endurecieron en una condición de temperatura de 150 °C respectivamente, para
 15 obtener sustancias endurecidas (denominadas como sustancias endurecidas la y Ila respectivamente). Como
 sustancia endurecida la y Ila, se determinaron los pares de torsión de las sustancias endurecidas 150 °C con un
 equipo *curast meter* VPS de Orientec Co., Ltd. En consecuencia, el par de torsión de la sustancia endurecida la a
 150 °C fue 1,34 veces el de la sustancia endurecida Ila. De esto, se confirma que la sustancia endurecida de la
 composición de resina termoendurecible que utiliza el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la
 presente invención mejoró su la tenacidad en caliente.

<Ejemplo de referencia 5>

200 g del polvo de resina fenólica 2A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 2 se pirolizó y activó en
 condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 90 g de un
 25 material de electrodo de carbono 5 con una relación de reducción en peso del 36 % durante el tratamiento de
 activación.

<Ejemplo de referencia 6>

30 200 g del polvo de resina fenólica 3A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 3 se pirolizó y activó en
 condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1 A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 91 g de un
 material de electrodo de carbono 6 con una relación de reducción en peso del 35 % durante el tratamiento de
 activación.

35 <Ejemplo de referencia 7>

200 g del polvo de resina fenólica 4A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 4 se pirolizó y activó en
 condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1 A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 91 g de un
 40 material de electrodo de carbono 7 con una relación de reducción en peso del 35 % durante el tratamiento de
 activación.

<Ejemplo de referencia 8>

45 200 g del polvo de resina fenólica 5A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 5 se pirolizó y activó en
 condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 92 g de un
 material de electrodo de carbono 8 con una relación de reducción en peso del 34 % durante el tratamiento de
 activación.

<Ejemplo de referencia 9>

50 200 g del polvo de resina fenólica 6A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 6 se pirolizó y activó en
 condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 90 g de un
 material de electrodo de carbono 9 con una relación de reducción en peso del 36 % durante el tratamiento de
 activación. La Fig. 9 muestra una micrografía óptica del polvo de material de electrodo de carbono de acuerdo con
 55 este ejemplo de referencia.

<Ejemplo de referencia 10>

60 200 g del polvo de resina fenólica 7A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 7 se pirolizó y activó en
 condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 92 g de un
 material de electrodo de carbono 10 con una relación de reducción en peso del 34 % durante el tratamiento de
 activación.

<Ejemplo de referencia 11>

5 200 g del polvo de resina fenólica 8A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 8 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 95 g de un material de electrodo de carbono 11 con una relación de reducción en peso del 32 % durante el tratamiento de activación. La Fig. 10 muestra una micrografía óptica del polvo de material de electrodo de carbono de acuerdo con este ejemplo de referencia.

10 <Ejemplo de referencia 12>

200 g del polvo de resina fenólica 9A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 9 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 90 g de un material de electrodo de carbono 12 con una relación de reducción en peso del 36 % durante el tratamiento de activación.

15 <Ejemplo de referencia 13>

20 200 g del polvo de resina fenólica 10A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 10 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 91 g de un material de electrodo de carbono 13 con una relación de reducción en peso del 35 % durante el tratamiento de activación.

25 La realización y los ejemplos divulgados esta vez se consideran como ilustrativos en todos los puntos, y no restrictivos.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de resina fenólica no termofusible, donde:

5 (i) el diámetro promedio de partícula de las partículas que constituyen el polvo de resina fenólica no termofusible no es superior a 20 µm y el índice de partículas individuales expresado en la siguiente fórmula es al menos 0,7:

$$\text{índice de partícula individual} = \frac{\text{el número de partículas primarias que no forman aglomerados secundarios}}{\text{el número total de partículas primarias}}$$

10 donde el índice de partículas individuales se determina mediante la dispersión del polvo de resina fenólica en gotículas de agua, observación al microscopio óptico y un recuento del número total de partículas primarias y el número de partículas individuales en un campo visual seleccionado al azar que contenga 300 partículas primarias,

15 (ii) el coeficiente de variación de una distribución del tamaño de partícula de las partículas que constituyen el polvo de resina fenólica no termofusible expresado en la siguiente fórmula [1] no es superior a 0,6:

$$\text{coeficiente de variación en la distribución del tamaño de partícula} = \frac{(d_{84\%} - d_{16\%})}{(2 \times \text{diámetro promedio de partícula de las partículas que forman el polvo de resina fenólica no termofusible [1])}$$

20 donde $d_{84\%}$ y $d_{16\%}$ representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en una distribución de frecuencia obtenida mediante dispersión de la difracción láser, respectivamente;

25 (iii) no termofusible significa que el polvo de resina fenólica no forma una placa plana, las partículas de resina fenólica no se deforman, y las partículas de resina fenólica no se adhieren entre sí mediante fusión y/o soldadura cuando 5 g de una muestra de polvo de resina fenólica se introduce entre dos placas de acero inoxidable de 0,2 mm de espesor y se comprimen en una prensa previamente calentada a 100 °C con una carga total de 50 kg durante dos minutos, y

30 (iv) el diámetro promedio de partícula denota un valor de una frecuencia acumulada del 50 % en una distribución de frecuencia obtenida con un método de medida que utiliza un equipo de medición del tamaño de partícula mediante difracción láser.

2. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 1, donde el diámetro promedio de partícula no es superior a 10 µm.

35 3. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 1, donde la esfericidad es al menos 0,5, donde la esfericidad denota, en el caso de decidir aleatoriamente un campo visual que contenga 300 partículas primarias durante la observación al microscopio óptico, seleccionar 10 partículas primarias que tengan las relaciones de aspecto más bajas, es decir, los cocientes de ejes menores/ejes mayores, y medir las relaciones de aspecto de sus perfiles proyectados como los respectivos de estas 10 partículas primarias, el promedio de estas 10 relaciones de aspecto.

4. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 1, donde el contenido de fenol libre no es superior a 500 ppm.

45 5. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 2, donde el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en dicha fórmula [1] no es superior a 0,6, la esfericidad es al menos 0,5, y el contenido en fenol libre no es superior a 500 ppm.

50 6. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el contenido de cloro no es superior a 500 ppm.

7. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 6, donde el contenido de cloro no es superior a 100 ppm.

55 8. Un método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye:

60 (1) una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal;

(2) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene dicho polvo de resina fenólica; y

(3) una etapa de separación-lavado de dicho polvo de resina fenólica no termofusible del líquido de reacción y lavar el mismo.

65

9. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicho catalizador ácido es ácido clorhídrico, y dicho aldehído es formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos.
- 5 10. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 8, donde la relación molar de alimentación de dicho compuesto fenólico con respecto al aldehído anteriormente mencionado no es superior a 0,9.
- 10 11. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicho agente coloidal de protección es un derivado de polisacárido soluble en agua.
12. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicha etapa de separación-lavado incluye una etapa de lavar dicho polvo de resina fenólica no termofusible con al menos un medio líquido seleccionado entre un alcohol y una solución alcalina.
- 15 13. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 12, donde el lavado con dicho alcohol se realiza a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea de dicho polvo de resina fenólica no termofusible.
- 20 14. Una composición de resina termoendurecible que contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la reivindicación 6, resina epoxi y un agente de endurecimiento.
15. La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 14, que contiene además una carga inorgánica.
- 25 16. Un material de sellado para un semiconductor que consiste en la composición de resina termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 14.
- 30 17. Un adhesivo para un semiconductor que consiste en la composición de resina termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 14.

FIG.1

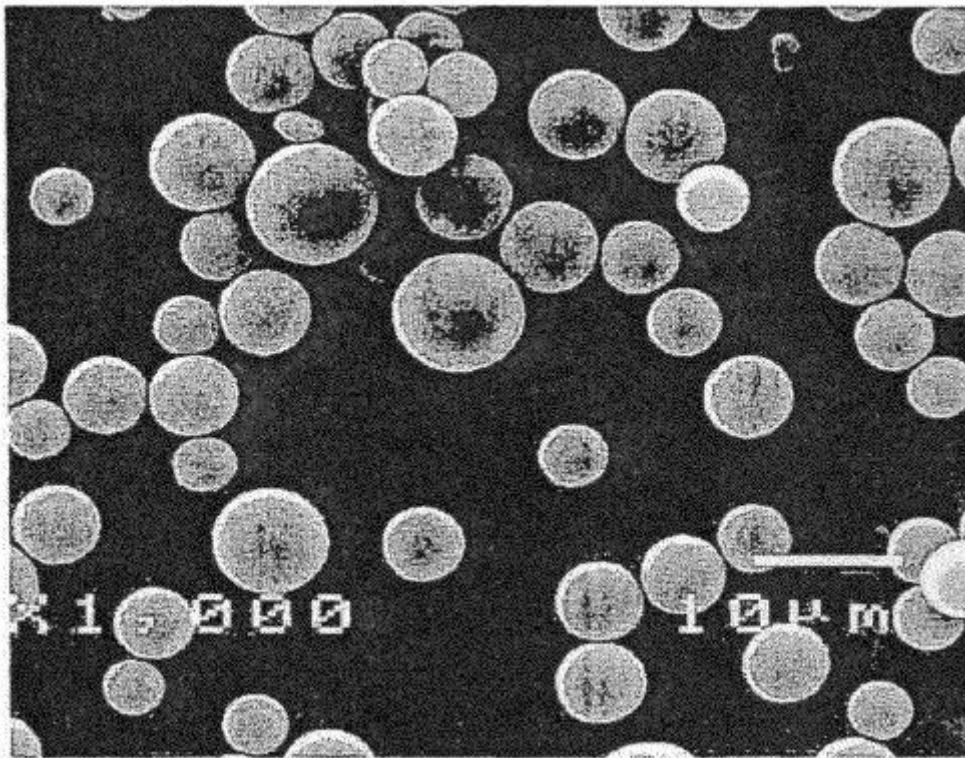


FIG.2

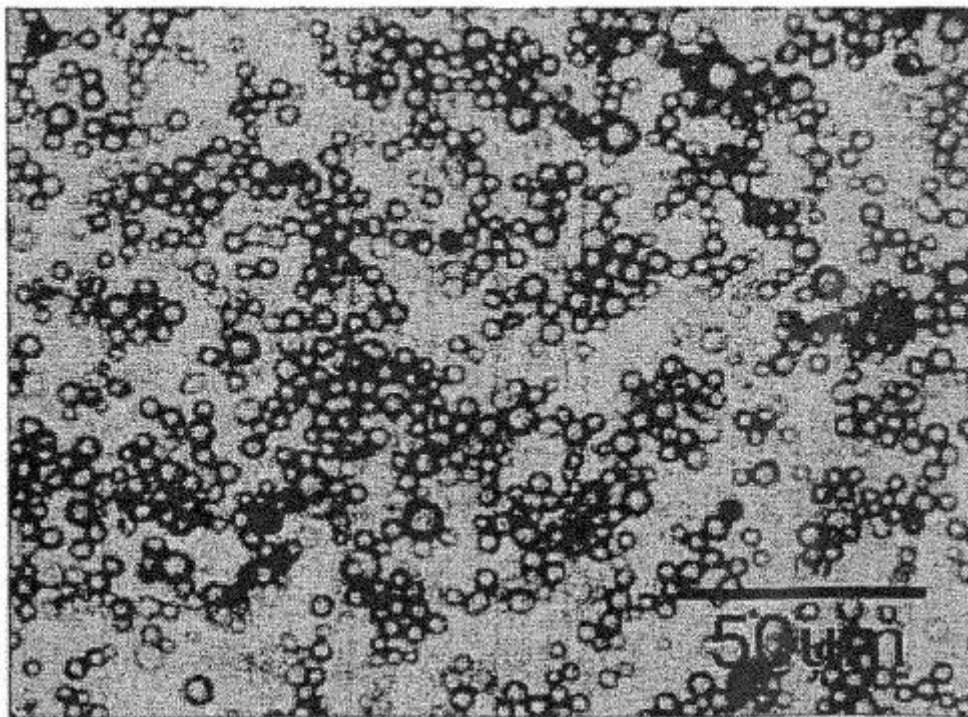


FIG.3

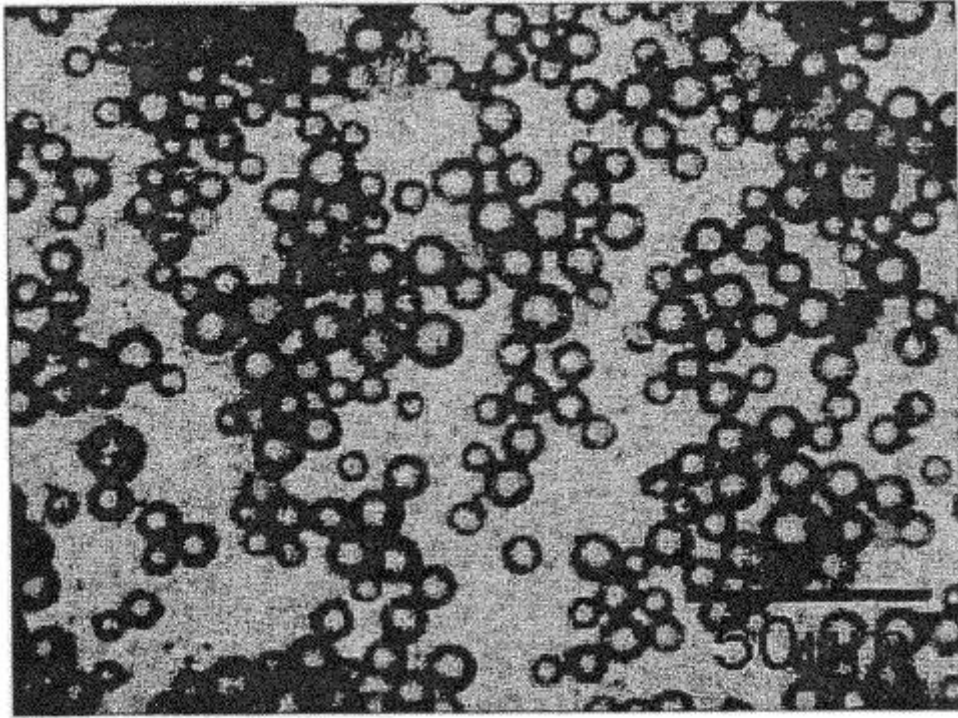


FIG.4

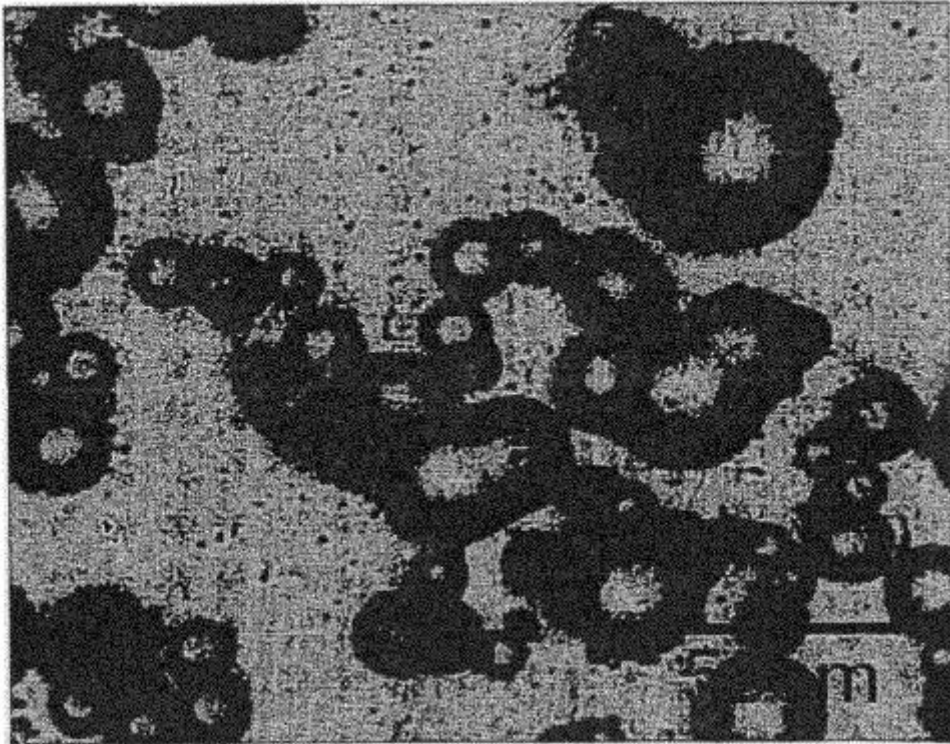


FIG.5

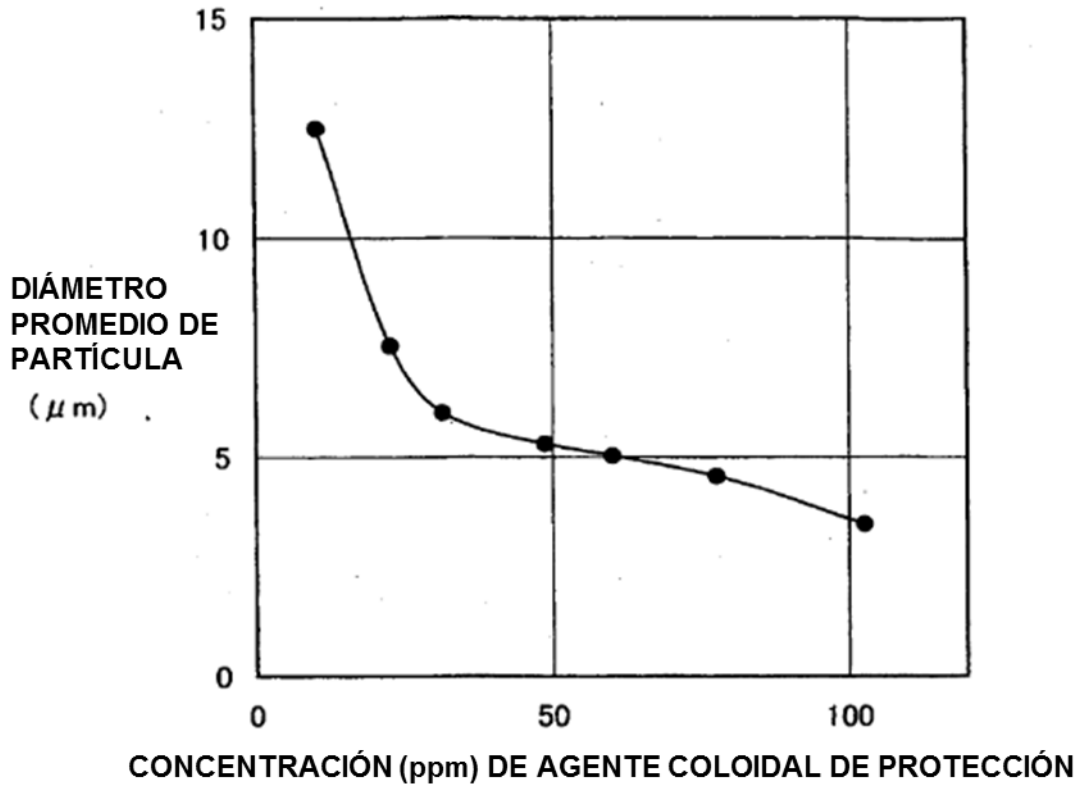


FIG.6

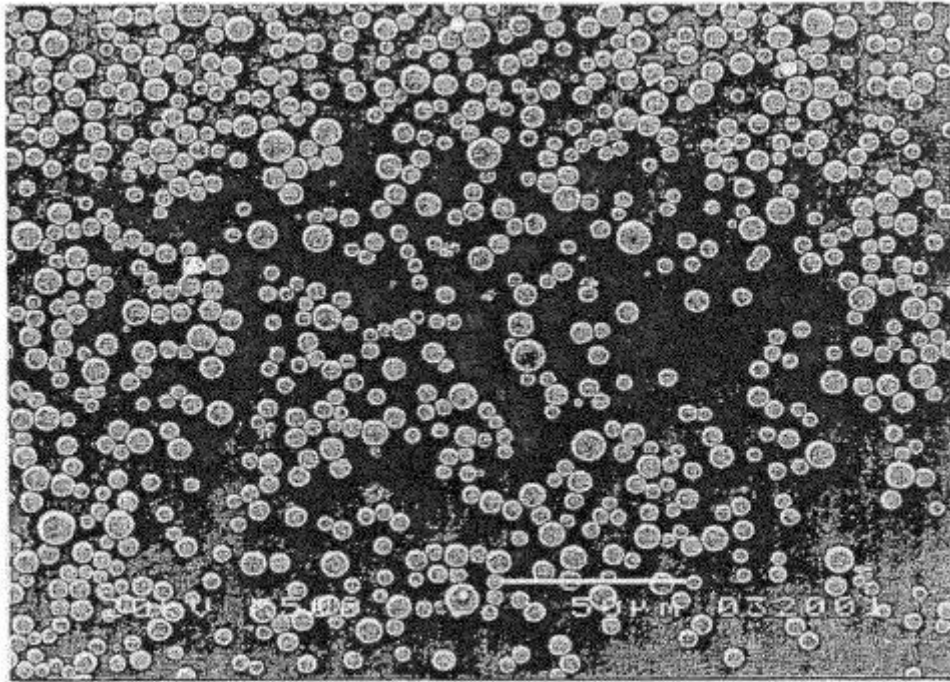


FIG.7

