



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 226**

51 Int. Cl.:
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06118096 .4**
96 Fecha de presentación : **07.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1719802**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2006**

54 Título: **Método para el curado de una composición de resina epoxi que contiene fosfonato reactivo.**

30 Prioridad: **08.11.2002 US 425196 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.05.2011

73 Titular/es: **ICL-IP AMERICA Inc.**
430 Saw Mill River Road
Ardsley, New York 10502, US

72 Inventor/es: **Levchik, Sergei;**
Buczek, Mark y
Piotrowski, Andrew, M.

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 359 226 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).

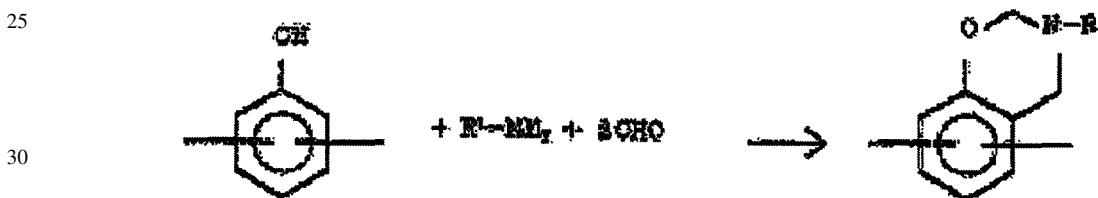
DESCRIPCIÓN

Método para el curado de una composición de resina epoxi que contiene fosfonato reactivo.

5 La presente invención se refiere a un proceso para el curado de una composición de resina epoxi según la reivindicación 1 que puede ser usada, por ejemplo, en placas de circuitos impresos para aplicaciones electrónicas y que representa una mejora nueva, por ejemplo, sobre el tipo de composiciones descritas en la Publicación de la patente japonesa n°. 2001/302,879 para Shin Kobe Electric Manufacturing Co. Ltd. /Hitachi Chemical Co. Ltd. La presente invención se refiere también a un proceso para la producción de un material de sustrato eléctrico según la reivindicación 8.

10 La composición de la presente invención contiene, como un componente esencial, una resina epoxi. Este componente está presente entre aproximadamente un 20% a un 50%, en peso sobre el peso total de la composición. Preferiblemente, este componente es un no-halógeno que contiene resina epoxi, tal como un bisfenol Tipo A de resina epoxi, u otras resinas de este tipo general que son útiles para la producción de tableros de cableado impresos u otros materiales de sustrato electrónico de ese tipo (resina epoxi bisfenol F, resina epoxi novolac fenólico, resina epoxi novolac de cresol, y/o resinas epoxi de bisfenol A novolac). Se pueden emplear mezclas compatibles de cualquiera de estas resinas.

20 Un componente adicional opcional, pero preferido, para las composiciones de la presente invención es una resina de polibenzoxazina en una cantidad de hasta cerca de un 50%, en peso del peso total de la composición, preferiblemente, de aproximadamente de 5% a sobre 20%, en peso. Esta composición es una resina de termoinducción que contiene un anillo de dihidrobenzoxazina que se forma por la reacción representada por debajo:



35 Este componente y su proceso de producción es posteriormente descrito en la patente estadounidense n°. 5,945, 222 (en la Col. 2, línea 59 a Col. 3, línea 62).

40 El siguiente componente adicional opcional de la composición de la presente invención es un agente de cocurado para el componente(s) de la resina mencionada. Las mezclas de agentes de cocurado compatibles pueden ser usadas. Este agente de cocurado estará presente en aproximadamente de 0% a 20%, en peso del peso total de la composición, preferiblemente de aproximadamente de 5% a 15%, en peso. Agentes de cocurado representativos incluyen fenolo-formaldehído, cresolo-formaldehído, novolac, novolac/melamina, novolac fosforilado, resinas de novolac de triazina modificada, diciandiamida, y similares.

45 Las composiciones de la presente invención también contienen uno o más material(es) de carga inorgánica a de aproximadamente 10% a sobre 50%, en peso. El material de relleno o materiales se pueden seleccionar de tales productos de relleno conocidos como: talco, sílice, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, borato de zinc, y similares. Un material preferido para este uso es trihidrato de alúmina.

50 Mientras la solicitud de la patente PCT publicada n°. WO 03/029258 enseña que resinas epoxi pueden contener un fosfonato hidroxil-terminado oligomérico como un retardante de llamas, esta Solicitud de PCT generalmente muestra que necesita que el nivel de tal fosfonato esté en aproximadamente entre 20% hasta 30%, en peso de la resina de epoxi, o más alto para resultados aceptables. No se menciona ningún uso de relleno en tales composiciones.

55 Conforme a la presente invención, la presencia adicional de relleno ha permitido que se usen cantidades inferiores del aditivo de fosfonato. En la tabla 1, que se da por debajo, el ejemplo 7 ilustra que sólo se necesitó un 10% del fosfonato. El uso del relleno permite una producción suficiente de composición de epoxi con retardante de llamas, a pesar del uso de cantidades inferiores de retardante de llamas de fosfonato, mientras todavía se produce un producto con propiedades físicas buenas (tal como, Tg más alto, mejor estabilidad hidrolítica, etc).

60 Cada uno de los componentes precedentes de la presente composición son bien conocidos por personas con conocimiento común de la materia como componentes potenciales para composiciones epoxis del presente tipo, y han sido empleados en varias combinaciones hasta ahora, como ejemplificados en la Publicación de patente japonesa mencionada n°. 2001/302,879.

65 El agente para el curado de fosfonato reactivo que forma un aditivo esencial y nuevo aquí, en comparación con métodos de técnica anteriores que se basaban en variaciones de combinaciones de los componentes previamente descritos, está presente en aproximadamente entre 3% y 40%, en peso del peso total de la composición, preferiblemente de aproximadamente 5% a sobre 20%, en peso.

ES 2 359 226 T3

Este agente de curado retardante de llamas, como se ha descrito en detalle en la publicación de patente Internacional PCT n°. WO 03/029258, es un fosfonato oligomérico que comprende la unidad de repetición -OP(O) (R)-O-Arilen- y tiene un contenido de fósforo mayor de aproximadamente 12%, en peso. Las especies de fosfonato en la composición comprenden aquellos grupos terminales con OH también, posiblemente, de aquellos grupos terminales sin OH. El Grupo R preferido es metilo, pero puede ser cualquier grupo alquilo inferior.

Por "Arileno" se entiende cualquier radical de un fenol dihidrico. El fenol dihidrico preferiblemente debería tener sus dos grupos de hidroxil en posiciones no adyacentes. Los ejemplos incluyen los resorcinolos; hidroquinonas; y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, y 4,4'-bifenol, fenoltaleína, 4,4'-tiodifenol, o 4,4'-sulfonildifenol. El grupo de arileno puede ser 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, o una unidad de diradical de bisfenol, pero es preferiblemente 1,3-fenileno.

Este componente para la composición de epoxi de esta invención puede ser hecho como se describe en la solicitud de patente PCT 03/029258 por cualquiera de estas vías diferentes: (1) la reacción de un RPOCl_2 con HO-arilo-OH o un derivado de sal, donde R es alquilo inferior, preferiblemente metilo; (2) la reacción de alquilfosfonato de difenilo, preferiblemente metilfosfonato, con HO-Arilen-OH bajo condiciones de transesterificación; (3) la reacción de un fosfito oligomérico con unidades de repetición del estructura -OP(OR')-O-arileno- con un catalizador de reordenamiento de Arbuzov, donde R' es alquilo inferior, preferiblemente metilo; o (4) la reacción de un fosfito oligomérico con las unidades de repetición con la estructura -OP(O-Ph)-O-Arilen- con fosfito de trimetil y un catalizador de Arbuzov o con metilfosfonato de dimetil con, opcionalmente, un catalizador de Arbuzov. Los grupos terminales -OH, si fijados a arileno pueden ser producido teniendo un exceso molar controlado del HO-arileno-OH en los medios de reacción. Los grupos terminales -OH, si de tipo ácido (P-OH), se pueden formar por reacciones hidrolíticas. Se prefiere que los grupos finales de los oligómeros sean principalmente tipo -Arileno-OH.

La composición de resina epoxi de la presente invención puede contener aditivos opcionales incluyendo también los siguientes tipos de materiales: aditivos de refuerzo de fibra y/o tela; agentes de liberación; colorantes; y similares.

Ejemplos

Material

Resina epoxi de tipo de epoxi-bisfenol A.

Resina de Novolac - fenol-formaldehído (tipo novolac) (agente de curado auxiliar).

Melamina-novolac - copolímero de fenol, melamina y formaldehído (agente de curado auxiliar).

Fósforo-novolac - resina fosforilada fenol-formaldehído (agente de curado auxiliar).

ATH - trihidrato de aluminio.

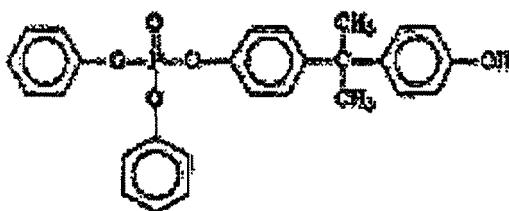
Fosfonato - agente de curado de fosfonata reactiva donde "arilene" es resorcinol.

DICY - dicianidamida (agente de curado auxiliar).

AMI-2 - 2-metilimidazola (catalizador).

BDP - bisfenol A bis (fosfato de difenilo) FYROLFLEX® de marca de Akzo Nobel® BDP.

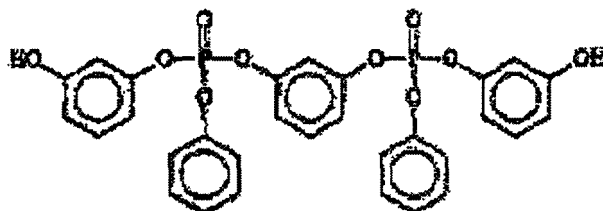
BDP(OH) - bisfenol A difenilfosfato



hecho como se describe en la patente estadounidense n°. 3,090,799.

ES 2 359 226 T3

RDP(OH)₂ resorcinol bis(fenilresolcinil fosfato)



hecho como se describe en patente estadounidense n.º. 5,508,462.

Experimental

T_g - temperatura de transición de vidrio medida en los experimentos TMA como se describe en protocolo IPC-TM-650.

UL 94 - Índice de inflamabilidad según UL 94 protocolo vertical (V-0, V-1; V-2).

PCT - tiempo de exposición a vapor en prueba de olla a presión según protocolo IPC-TM-650. La absorción de agua fue medida después de eliminación de la muestra de la autoclave.

Delaminación - medida en experimentos TMA a 260 o 288°C como se describe en protocolo IPC-TM-650.

CTE - coeficiente de expansión térmica medida en experimentos TMA a las temperaturas por debajo y encima de transición de vidrio (<T_g y >T_g respectivamente). Fue seguido el Protocolo IPC-TM-650.

Las tablas I y II que están reproducidas debajo establecen varias formulaciones que representan formas de realización de la presente invención. La tabla III muestra un conjunto de formulaciones comparativas.

TABLA I

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Componente								
Epoxi, peso. %	45	45	40	40	40	40	40	40
Novolac, peso. %	10	10	5	5				
ATH, peso. %	25	25	35	35	35	30	50	50
Fosfonato, peso. %	20	20	20	20	25	30	10	9
DICY								1
AM1-2, peso. %	0.25	0.5	0.25		0.25	0.1	0.25	0.25
Propiedad física								
T. °C	130	130	110	120	140	110	120	130
UL-94, índice	Fallo	Fallo	V-1	V-0	Fallo	Fallo	V-0	V-0
PCT, tiempo (min)/paso (fallo)	60/F	60/F	30/F	60/F	60/F	60/P	30/P	30/F
absorción de agua, %	0.4	0.4	0.3	0.3	0.1		0.2	0.3
Delaminación a 260°C, min			>60					
288°C, min			>60	>60	>60	>60	>60	
CTE, <T _g - 10 ⁶ mm			50	40	40		30	40
>T _g -10 ⁶ mm			250	250	200		160	195

ES 2 359 226 T3

TABLA II

		Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15	16
	Componente									
	Epoxi. peso. %		30	20	20	20	40	35	20	20
	Novolac. peso. %		10	10	5	5				
	Melamina-novolac, peso. %						15	10	10	5
	PBZ, peso. %		15	15	15	15			15	15
	ATH, peso. %		25	35	50	50	25	35	35	50
	Fospionato, peso. 3%		20	20	10	10	20	20	20	10
	AM1-2, peso. %		0.25	0.25	0.25		0.25	0.25	0.25	0.25
	Propiedad física									
	T _g °C			140	150	190	130	120	160	
	UL-94, valor		Fallo	V-1	V-0	V-0	Fallo	V-1	V-1	V-0
	PCT, tempo (min)/pass (fallo)		60/P	90/P	90/P	90/F	120/P	120/P	90/P	90/F
	absorción de agua. %		0.8	1.2	0.3	0.5	1.0	0.9	1.2	0.2
	Delaminación a 260°C, min						5	5		
	288°C, min			>60		>60			>60	
	CTE <T _g 10 ⁶ mm			30	30	30	40	35	40	
	>T _g 10 ⁶ mm			160	130	160	160	200	165	

ES 2 359 226 T3

TABLA III (comparativa)

	Ejemplo	17	18	19	20	21
Componente						
Epoxi, peso. %		40	35	35	35	35
Fosfor-novolac, peso. %		15	10			
Melamina-novolac, peso. %				10	10	10
BDP, peso. %				20		
BDP(OH) ₂ peso. %					20	
RDP(OH) ₂ , peso. %						20
Phosphonate, peso. %		20	20			
ATH, peso. %		25	35	35	35	35
AMI-2, peso. %		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Propiedad física						
T _g °C			100	115	120	120
UL-94, valor		Fallo	V-1	Fallo	Fallo	Fallo
PCT, tiempo (min)/pess (fallo)		60/F	60/F	60/F	60/F	120/P
Absorción de agua, %		0.4	0.4	0.2	0.3	0.6
Delaminación a 260°C, min			>60			
288°C, min			20	>60	>60	>60
CTE, < T _g 10 ⁶ mm			50	50	65	60
> T _g 10 ⁶ mm			230	240	210	200

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para el curado de una composición de resina de epoxi, donde un fosfonato reactivo oligomérico que comprende una unidad de repetición OP(O)(R)-O-arileno, donde R es un alquilo inferior, se usa como agente de polimerización junto con de 0 a 20% en peso de la composición total de un agente para el curado, con la condición de que cuando el proceso se realiza en ausencia del agente para el cocurado el proceso se realiza en ausencia de un 1% en peso de imidazol de 2-metilo.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1 donde el fosfonato reactivo se usa en ausencia de agente para el cocurado.
3. Proceso según la reivindicación 1 donde el fosfonato reactivo se usa junto con entre un 5 y un 15% en peso de la composición total del agente para el cocurado.
- 15 4. Proceso según la reivindicación de 1 a 3 donde el fosfonato reactivo constituye entre un 3-40%, preferiblemente de entre 5-20%, en peso de la composición total.
5. Proceso según la reivindicación de 1 a 4 donde el fosfonato reactivo tiene un contenido en fósforo mayor de 12% en peso, y arileno es un radical de un fenol dihidrico.
- 20 6. Proceso según la reivindicación de 1 a 5 donde la resina epoxi está presente de un 20 a un 50% en peso de la composición total.
7. Proceso según la reivindicación de 1 a 6 donde la composición comprende una resina epoxi sin halógeno o una mezcla de resinas epoxídicas sin halógeno.
- 25 8. Proceso para la producción de un material de sustrato electrónico que incluye las etapas de (a) curar una composición de resina epoxi, donde un fosfonato reactivo que comprende una unidad de repetición OP(O)(R)-O-arileno, donde R es un alquilo inferior, se usa como agente para el curado junto con de 0 a 20% en peso de la composición total de un agente para el cocurado para obtener una composición de resina epoxi curada, y (b) usar la composición de resina epoxi curada para hacer el material de sustrato electrónico, con la condición de que si el material de sustrato electrónico es una red de fibra de vidrio el paso del proceso (a), si se realiza en ausencia de un agente de cocurado, no se realiza en presencia de 1% en peso de imidazol de 2-metilo.
- 30 9. Proceso según la reivindicación 8 para la producción de una placa de circuito impreso.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65