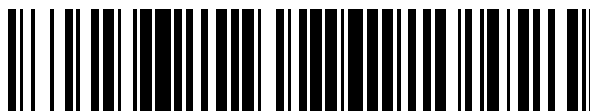


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 538**

51 Int. Cl.:
C08K 3/18 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01922594 .5**
96 Fecha de presentación: **22.03.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1276799**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.01.2003**

54 Título: **COMPOSICIONES DE MOLDEO DE EPOXI RETARDANTES DE LLAMA.**

30 Prioridad:
23.03.2000 US 532423

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.02.2012

73 Titular/es:
**HENKEL LOCTITE CORPORATION
1001 TROUT BROOK CROSSING
ROCKY HILL, CT 06067, US**

72 Inventor/es:
GALLO, Anthony, A.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 538 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

Composiciones de moldeo de epoxi retardantes de llama

Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones de moldeo retardantes de llama.

5 **Antecedentes**

Las resinas epoxi son compuestos de moldeo ampliamente usados para revestir dispositivos electrónicos, tales como circuitos integrados. Por razones de seguridad, las composiciones de moldeo que contienen resina epoxi a menudo incluyen retardantes de llama. Un sistema retardante de llama habitual es una combinación de retardantes de llama que contienen bromo y sinergistas retardantes de llama de óxido de antimonio. Sin embargo, estos compuestos son contaminantes del medio ambiente. Algunos retardantes de llama que contienen bromo (especialmente difeniléteres bromados) son tóxicos y posiblemente carcinogénicos. Respecto al trióxido de antimonio, está clasificado por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer como carcinógeno de Clase 2B (es decir, se sospecha que el trióxido de antimonio es un carcinógeno en base, principalmente, a estudios animales). Además, este compuesto a menudo se usa a un nivel relativamente alto (2-4 %) y también es ligeramente soluble en agua, lo que conduce a preocupaciones medioambientales adicionales. Esta preocupación destaca por el hecho de que los fabricantes de circuitos integrados actualmente desechan la mitad de la cantidad total de las composiciones de moldeo usadas como producto residual en vertederos.

Se han propuesto compuestos que contienen fósforo como retardantes de llama. Aunque son menos peligrosos, las composiciones de moldeo que contienen estos compuestos generalmente poseen propiedades indeseables, tales como alta velocidad de absorción de humedad. De esta manera, existe una necesidad de desarrollar nuevas composiciones de moldeo retardantes de llama que no contengan retardantes de llama bromados, compuestos que contienen fósforo o sinergistas de retardante de llama de óxido de antimonio.

Sumario

En general, la invención se refiere a composiciones de moldeo retardantes de llama que están sustancialmente libres de halógeno, fósforo y antimonio. Además de tener buenas propiedades retardantes de llama, estas composiciones forman un buen curado selectivo en cortos periodos de tiempo, y absorben una baja cantidad de humedad, y pueden usarse para revestir dispositivos eléctricos o electrónicos, tales como semiconductores, diodos y circuitos integrados. Dichos dispositivos revestidos demuestran una buena fiabilidad eléctrica a alta temperatura.

La presente invención proporciona una composición de moldeo retardante de llama, sustancialmente libre de halógeno, fósforo y antimonio, que comprende una resina epoxi, un primer óxido de metal de transición que contiene un metal refractario y un segundo óxido de metal de transición que contiene un oxianión de un elemento del Grupo VIA.

La invención proporciona también un procedimiento de preparación de una composición polimérica retardante de llama que esté libre de halógeno, fósforo y antimonio, que comprende calentar una composición de moldeo, como se ha definido anteriormente, a una temperatura suficiente para curar la composición de moldeo (por ejemplo, de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 200 °C, o de aproximadamente 165 °C a aproximadamente 195 °C). La composición de moldeo se cura en 1 minuto a 2 minutos. La invención está caracterizada también por composiciones poliméricas formadas por este procedimiento.

La invención está caracterizada también por un procedimiento de revestimiento de un dispositivo eléctrico o electrónico, tal como un circuito integrado. El procedimiento incluye calentar una composición de moldeo como se ha definido anteriormente a una temperatura suficiente para curar la composición de moldeo (por ejemplo, de 150 °C a 200 °C, o de 165 °C a aproximadamente 195 °C). La composición polimérica formada de esta manera reviste la superficie del dispositivo. La invención está caracterizada también por dispositivos revestidos preparados por este procedimiento.

Como se usa en el presente documento, una composición que está "sustancialmente libre" de un material significa que la cantidad de material es insignificante en la composición, es decir, es menor del 0,001 % en peso del peso total de la composición.

Como se usa en el presente documento, un metal refractario es un metal que tiene un punto de fusión de 2.000 °C o mayor. Algunos ejemplos de un metal refractario son zirconio, niobio, molibdeno, rutenio, iridio, hafnio, tantalio, tungsteno, osmio, vanadio, cromo, renio y rodio.

Como se usa en el presente documento, un oxianión es un anión poliatómico que contiene oxígeno, por ejemplo, molibdato y cromato.

Como se usa en el presente documento, un compuesto es insoluble en agua cuando tiene una solubilidad de menos de 0,05 g en 100 ml de agua a 25 °C.

Como se usa en el presente documento, una composición de moldeo se cura cuando forma un buen curado selectivo (es decir, fuerte y no quebradizo).

Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción de las realizaciones preferidas de la misma y de las reivindicaciones.

5 Descripción detallada

Una composición de moldeo preferida contiene una resina epoxi y un endurecedor, así como dos óxidos de metal de transición y, opcionalmente, un tercer óxido de metal de transición.

10 No hay restricción sobre el tipo de resina epoxi que puede usarse en las composiciones de moldeo, siempre y cuando contenga dos o más grupos oxirano reactivos. Algunas resinas epoxi adecuadas son resinas de epoxi cresol novalac, resina de bifenil epoxi, resina de hidroquinona epoxi, resina de epoxi novalac fenólica y resina de estilbena epoxi. La resina de epoxi cresol novalac es la preferida. Las composiciones de moldeo pueden incluir más de una resina epoxi, por ejemplo una combinación de resina de epoxi cresol novalac y resina de bifenil epoxi. El porcentaje en peso de la resina epoxi varía del 4 % en peso al 12 % en peso y, más preferentemente, del 5,5 % en peso al 8,5 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.

15 El endurecedor potencia la reticulación de la composición de moldeo para formar una composición polimérica. Algunos endurecedores adecuados que pueden incluirse en las composiciones de moldeo son endurecedor de fenol novalac, endurecedor de cresol novalac, endurecedor de dicitlopentadieno fenol y endurecedor de tipo limoneno. El endurecedor de fenol novalac es el preferido. Al igual que el componente de resina epoxi, puede incluirse más de un tipo de endurecedor en las composiciones de moldeo. El porcentaje en peso preferido del endurecedor varía del 1 % al 10 % en peso y, más preferentemente, del 1,5 % en peso al 6 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.

25 Respecto a los dos óxidos de metal de transición, el primer óxido de metal de transición contiene un metal refractario, por ejemplo, cromo, molibdeno y tungsteno, y el segundo óxido de metal de transición contiene un oxianión de un elemento del Grupo VIA, por ejemplo molibdato y tungstato. Aunque no hay una restricción particular sobre el catión del segundo óxido de metal de transición, se prefiere que sea un catión metálico del Grupo IIB, por ejemplo cinc. Se prefiere que tanto el primer como el segundo óxidos de metal de transición sean insolubles en agua. Un primer y segundo óxidos de metal de transición particularmente preferidos son trióxido de tungsteno y molibdato de cinc, respectivamente. Se prefiere que los óxidos de metal de transición estén en su forma libre, es decir, que no estén asociados con materiales tales como sílice o talco. Se prefiere también que los óxidos estén finamente divididos, por ejemplo, que tengan un diámetro de 0,1 μm a 10 μm , preferentemente de 0,5 μm a 5 μm o más preferentemente de 0,5 μm a 2 μm . Los óxidos pueden obtenerse en el mercado, por ejemplo, trióxido de tungsteno y molibdato de cinc están disponibles en Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) y Sherwin-Williams Company (Cleveland, OH), respectivamente. La composición de moldeo puede incluir, por ejemplo, del 0,25 % en peso al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso y, más preferentemente, aproximadamente el 0,75 % en peso del primer óxido de metal de transición, en base al peso total de la composición de moldeo. Respecto al segundo óxido de metal de transición, la composición de moldeo puede incluir, por ejemplo, del 0,75 % en peso al 6 % en peso, preferentemente del 1 % en peso al 4 % en peso y, más preferentemente, aproximadamente el 3 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.

40 Las composiciones de moldeo preferidas pueden incluir un tercer óxido de metal de transición de un elemento del Grupo VIA. Un ejemplo de dicho óxido de metal es trióxido de molibdeno. El porcentaje en peso del tercer óxido de metal de transición en las composiciones de moldeo puede variar del 0,1 % en peso al 1 % en peso y preferentemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso y, más preferentemente, es aproximadamente el 0,75 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.

45 Otra composición de moldeo preferida contiene una resina epoxi, un endurecedor de fenol novalac que contiene un resto bifenilo o naftilo y un óxido de metal de transición de un elemento del Grupo VIA. Preferentemente, el endurecedor de fenol novalac es el único componente de la composición de moldeo que contiene un resto bifenilo o naftilo. Más preferentemente, la composición está sustancialmente libre de resinas epoxi distintas del tipo cresol novalac.

50 El porcentaje en peso preferido de la resina epoxi varía del 4 % en peso al 12 % en peso y, más preferentemente, del 5,5 % en peso al 8,5 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.

55 No hay una restricción particular sobre el endurecedor de fenol novalac siempre y cuando contenga un resto bifenilo o naftilo. Los grupos hidroxilo fenólicos pueden estar fijados al resto bifenilo o naftilo del endurecedor. Un endurecedor de fenol novalac preferido está disponible en el mercado en Meiwa Plastic Industries, Ltd., Japón (Nº de catálogo MEH 7851, clasificado SS). El tipo de endurecedor puede prepararse también de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento EP 915 118 A1. Por ejemplo, un endurecedor que contiene un resto bifenilo puede prepararse haciendo reaccionar fenol con bismetoxi-metilenbifenilo. El porcentaje en peso del endurecedor de fenol novalac que contiene un resto bifenilo o naftilo puede variar del 1 % en peso al 10 % en peso y, más preferentemente, del 1 % en peso al 8 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.

Ejemplos de un óxido de metal de transición de un elemento del Grupo VIA incluyen óxidos de cromo, molibdeno y tungsteno, siendo el trióxido de tungsteno el óxido preferido. La composición de moldeo puede incluir, por ejemplo, del 0,25 % en peso al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso y, más preferentemente, aproximadamente el 0,75 % en peso del óxido de metal de transición en base al peso total de la composición de moldeo.

Otra composición de moldeo preferida más contiene una resina epoxi que contiene un resto bifenilo o naftilo, un endurecedor de fenol novalac, un óxido de metal de transición de un elemento del Grupo VIA. Preferentemente, la resina epoxi es el único componente de la composición de moldeo que contiene un resto bifenilo o naftilo.

La resina epoxi que contiene un resto bifenilo o naftilo puede obtenerse en el mercado, por ejemplo, en Nippon Kayaku Co., Ltd., Japón (Nº de catálogo NC-3000P). La preparación de este tipo de resina epoxi se describe también en el documento EP 915 118 A1. Por ejemplo, una resina epoxi que contiene un resto bifenilo puede prepararse haciendo reaccionar fenol con bismetoxi-metilendifenilo, seguido de tratamiento con un compuesto de glicerilo, tal como tosilato de glicerilo para formar la resina epoxi deseada. El porcentaje en peso preferido de la resina epoxi que contiene un resto bifenilo o naftilo varía del 4 % en peso al 12 % en peso y, más preferentemente, del 5,5 % en peso al 8,5 % en peso, en base al peso total de la composición de moldeo.

El porcentaje en peso preferido del endurecedor de fenol novalac varía del 1 % en peso al 10 % en peso y, más preferentemente, del 1 % en peso al 8 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.

Como se ha descrito anteriormente, un óxido de metal de transición de un elemento del Grupo VIA puede ser un óxido de cromo, molibdeno y tungsteno. Se prefiere el trióxido de tungsteno. La composición de moldeo puede incluir, por ejemplo, del 0,25 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso y, más preferentemente, aproximadamente el 0,75 % en peso del óxido de metal de transición, en base al peso total de la composición de moldeo.

Las composiciones de moldeo de la presente invención pueden incluir otros aditivos (el % en peso se calcula en base al peso total de la composición de moldeo):

una carga, tal como sílice, silicato de calcio y óxido de aluminio (la composición de moldeo preferida puede contener un 50-95 % en peso, más preferentemente un 60-90 % en peso de una carga);
 un colorante, tal como colorante de negro de humo (la composición de moldeo preferida puede contener un 0,1-2 % en peso, más preferentemente un 0,1-1 % en peso de un colorante);
 un agente de liberación de molde, tal como cera de carnauba, cera de parafina, cera de polietileno, monoestearato de glicerol y estearatos metálicos (la composición de moldeo preferida puede contener un 0,1-2 % en peso, más preferentemente un 0,2-1 % en peso de un agente de liberación de molde);
 sílice pirógena, tal como Aerosil (la composición de moldeo preferida puede contener un 0,3-5 % en peso, más preferentemente un 0,7-3 % en peso de una sílice pirógena);
 un agente de acoplamiento, tal como un agente de acoplamiento de tipo silano (la composición de moldeo preferida puede contener un 0,1-2 % en peso, más preferentemente un 0,3-1 % en peso de un agente de acoplamiento);
 un catalizador tal como 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)undecen-7-trifenilfosfona y 2-metilimidazol (la composición de moldeo preferida puede contener un 0,1-10 % en peso, más preferentemente un 0,5-2 % en peso de un catalizador); y
 aceptores de iones, tales como carbonato de magnesio y aluminio hidrato, que puede obtenerse en el mercado en Kyowa Chemical Industry Co. con el nombre comercial "DHT-4A" (la composición de moldeo preferida puede contener un 0,1-2 % en peso, más preferentemente un 0,5-2 % en peso de un aceptor de iones).

Las composiciones de moldeo pueden prepararse por cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Nº 5.476.716 enseña un procedimiento de molienda fina, mezcla en seco y después densificación de todos los componentes de una composición de moldeo en un molino de rodillos con diferencial de calor, seguido de granulación. En la patente se describen también procedimientos de preparación de una composición de moldeo a escala de laboratorio o de planta piloto. Como alternativa, pueden mezclarse los componentes de una composición de moldeo de una manera por etapas, para potenciar la mezcla homogénea. Específicamente, la primera etapa del procedimiento implica mezclar y calentar la resina epoxi y el endurecedor hasta que ocurre la fusión (aproximadamente 150 °C). Después, el óxido de metal de transición se añade a la resina y el endurecedor para formar una mezcla, que se combina después en una mezcladora hasta que se mezcla minuciosamente (durante aproximadamente 10 minutos). Se permite que la mezcla se enfríe hasta que se endurece antes de molerla a un polvo fino. El polvo se añade después al resto de los componentes de la composición de moldeo y se combina en seco antes de la molienda. Por ejemplo, puede usarse un molino grande de dos rodillos (un rodillo calentado a aproximadamente 90 °C y el otro enfriado con agua corriente) para producir láminas uniformes, que se muelen después hasta un polvo después del enfriamiento.

Las composiciones de moldeo pueden moldearse en diversos artículos por cualquier procedimiento convencional, por ejemplo usando un aparato de moldeo, tal como una prensa de transferencia equipada con un molde de múltiples cavidades para revestir dispositivos electrónicos. Las condiciones de moldeo adecuadas incluyen una

temperatura de 150 °C a 200 °C (preferentemente de 175 °C a 195 °C y una presión de 2758 kPa a 10342 kPa (400 psi a 1.500 psi).

5 Las composiciones de moldeo preferidas se curan en 0,5 minutos a 3 minutos, más preferentemente de 1 minuto a 2 minutos. Para determinar el tiempo de curado (es decir, el tiempo mínimo necesario para formar un buen curado selectivo), la composición de moldeo se pone en la prensa de moldeo a 190 °C y se inspecciona después del periodo de tiempo pre-establecido (por ejemplo, 3 minutos). Si se forma un buen curado (es decir, fuerte y no quebradizo), el experimento se repite con un periodo más corto de tiempo en la prensa, hasta que se determina el periodo de tiempo mínimo.

10 Las composiciones de moldeo preferidas demuestran una tasa de inflamabilidad de UL 94V-1, más preferentemente una tasa de inflamabilidad de UL 94V-0. Las tasas se determinan midiendo el tiempo de combustión total de una barra de 3,2 mm (1/8"), de acuerdo con el ensayo de inflamabilidad UL 94. Las tasas 94V-0 y 94V-1 requieren un tiempo de combustión total para una sola barra de menos de o igual a 10 segundos y 30 segundos, respectivamente.

15 Preferentemente, la inclusión de óxidos de metal de transición en las composiciones de moldeo no aumenta la velocidad de absorción de humedad, que está determinada por un procedimiento similar a ASTM D570-95. Brevemente, el procedimiento implica colocar un disco moldeado pesado de 7,6 cm (3") de diámetro y 3,2 mm (1/8") de espesor en una rejilla, en una posición vertical. La rejilla se coloca después sobre una plataforma en una cámara a 85 °C y una humedad relativa del 85 % durante un periodo de tiempo predeterminado, y el disco se pesa posteriormente. El % en peso ganado se determina multiplicando el cociente (diferencia en peso de la barra antes y después de colocarla en la cámara / peso inicial de la barra) por 100 %.

20 La fiabilidad eléctrica de los dispositivos revestidos en un entorno húmedo se determina poniendo los dispositivos revestidos, por ejemplo circuitos integrados, sin pre-magnetización, en un autoclave a 121 °C, 103 kPa (15 psi) y 100 % de humedad relativa. Después de un número de horas, los dispositivos revestidos se secan y ensayan con un equipo de ensayo eléctrico. Se cuenta el número de dispositivos revestidos que muestra un fallo en uno cualquiera de los diversos parámetros eléctricos. Estos parámetros, establecidos por el fabricante del dispositivo incluyen, por ejemplo, la corriente de equilibrio de entrada CC neta para una salida de dispositivo cero, la corriente de una entrada negativa del dispositivo con salida cero, la corriente del terminal de entrada positivo del dispositivo con salida cero, la media de los dos parámetros anteriores, la tensión de equilibrio de entrada CC para salida de dispositivo cero, etc. El % de fallo se calcula multiplicando el cociente (número de dispositivos que han fallado / número total de dispositivos ensayados) por 100 %. Las composiciones de moldeo preferidas tienen buena fiabilidad eléctrica en un entorno húmedo, es decir, menos del 50 % de fallos después de 1.000 horas en condiciones como las descritas anteriormente.

35 El ensayo de vida en almacenamiento a alta temperatura (HTSL) evalúa la fiabilidad eléctrica de los dispositivos revestidos, en un entorno seco (es decir, humedad ambiente) y presión atmosférica. En el ensayo HTSL, se controlan los cambios paramétricos en los niveles de salida de tensión, y los dispositivos revestidos se almacenan a 200 °C. Los niveles de salida de tensión reflejan el aumento de resistencia a través de los enlaces de bola de los dispositivos. Las composiciones de moldeo preferidas retrasan o eliminan el fallo debido a cambios de parámetros en los niveles de salida de tensión de los dispositivos revestidos. Análogamente al ensayo en autoclave, el % de fallos se calcula multiplicando el cociente (número de dispositivos que han fallado / número total de dispositivos ensayados) por 100 %. Las composiciones de moldeo preferidas tienen una buena fiabilidad eléctrica en un entorno seco, es decir, menos del 50 % de fallos después de 1.500 horas en condiciones como las descritas anteriormente.

Los siguientes ejemplos de composiciones de moldeo retardantes de llama se prepararon combinando en seco todos los componentes simultáneamente, y se sometieron a ensayo.

Ejemplo 1

45 Se prepararon seis composiciones de moldeo, es decir, 18A-23A, de acuerdo con las formulaciones indicadas en la Tabla 1 a continuación. Cada composición de moldeo contenía una combinación de resina de epoxi cresol novalac y resina de bifenilo. Con la excepción de la composición 23A, cada composición contenía dos óxidos de metal de transición. Los % en peso (% p) indicados a continuación se calcularon en base al peso total de la composición de moldeo.

50

Tabla 1

Muestra	18A	19A	20A	21A	22A	23A
Carga de Sílice (% p)	83,09	82,89	82,49	81,69	80,19	83,19
Resina de Bifenilo (% p)	5,34	5,34	5,34	5,34	5,34	5,34
Resina de Epoxi Cresol Novalac (% p)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Sílice Pirógena (% p)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Colorante de Negro de Humo (% p)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Endurecedor de Tipo Limoneno (de Yuka Shell) (% p)	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Endurecedor de Fenol Novolac (% p)	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47
Catalizadores (% p)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Ceras (% p)	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
Silanos (% p)	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Elastómeros (% p)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
WO ₃ (% p)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
ZnMoO ₄ (% p)	0,10	0,30	0,70	1,50	3,00	0
Aceptor de Iones (% p)	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58

5 Se determinaron algunas propiedades de las composiciones curadas 18A-23A, es decir, la velocidad de absorción de humedad, inflamabilidad y fiabilidad eléctrica, y se resumen a continuación en la Tabla 2. La velocidad de absorción de humedad se midió usando un disco moldeado de 7,6 cm (3") de diámetro y 3,2 mm (1/8") de espesor, a 85 °C y una humedad relativa del 85 %, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Las propiedades de inflamabilidad de las composiciones curadas se determinaron mediante el tiempo de combustión total de una barra moldeada de 3,2 mm (1/8"), de acuerdo con el ensayo UL 94. Se muestran aquí los resultados obtenidos a partir de dos ensayos de fiabilidad eléctrica. Específicamente, en el ensayo en autoclave, cuarenta matrices ALS245 sobre paquetes SOIC, con un conductor soporte de níquel/paladio, sin pre-magnetización, se revistieron con las composiciones de moldeo 18A-23A. El ensayo se realizó a 121 °C, 100 % de humedad relativa y 103 kPa (15 psi) de presión durante 2250 horas, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En el ensayo HTSL, cuarenta matrices LS00 sobre paquetes SOIC, con un conductor soporte de níquel/paladio, se revistieron con las composiciones de moldeo 18A-23A. El ensayo se realizó a 200 °C, humedad ambiente y presión atmosférica durante 15 1500 horas, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

Tabla 2

Muestra	18A	19A	20A	21A	22A	23A
Ensayo de inflamabilidad (UL 94)						
Tiempo de Combustión Total (5 barras) (s)	60	>139	25	29	9	>97
Estado	falló	falló	V-1	V-1	V-0	falló
Absorción de Humedad (%)						
16 horas	0,094	0,094	0,090	0,092	0,085	0,090
24 horas	0,114	0,117	0,113	0,115	0,107	0,116
48 horas	0,168	0,171	0,166	0,169	0,163	0,171

(continuación)

Muestra	18A	19A	20A	21A	22A	23A
96 horas	0,213	0,217	0,210	0,215	0,216	0,223
168 horas	0,250	0,255	0,250	0,258	0,268	0,269
Ensayo en Autoclave (% de fallo)						
Después de 2250 horas de ensayo	2,3	0,0	0,0	2,3	14,0	0,0
Ensayo HTSL (% de fallo)						
Después de 1500 horas de ensayo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Ejemplo 2

- 5 Se prepararon seis composiciones de moldeo de la presente invención de acuerdo con las formulaciones indicadas en la Tabla 3 a continuación. Cada composición contenía resina epoxi cresol novalac como la única resina epoxi. Con la excepción de la muestra 34A, cada composición contenía un óxido de metal de transición que contenía un metal refractario y un óxido de metal de transición que contenía un oxianión de un elemento del Grupo VIA. Los % en peso (% p) indicados a continuación se calcularon en base al peso total de la composición de moldeo.

Tabla 3

Muestra	34A	35A	36A	37A	38A	39A
Carga de Sílice (% p)	81,20	81,10	80,90	80,50	79,70	78,20
Resina de Bifenilo (% p)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Resina de Epoxi Cresol Novalac (% p)	8,03	8,03	8,03	8,03	8,03	8,03
Sílice Pirógena (% p)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Colorante de Negro de Humo (% p)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Endurecedor de Tipo Limoneno (Yuka Shell) (% p)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Endurecedor de Fenol Novolac (% p)	4,58	4,58	4,58	4,58	4,58	4,58
Catalizadores (% p)	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Ceras (% p)	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
Silanos (% p)	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Elastómeros (% p)	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
WO ₃ (% p)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
ZnMoO ₄ (% p)	0,00	0,10	0,30	0,70	1,50	3,0
Aceptor de Iones (% p)	1,55	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58

10

Se determinaron algunas propiedades de las composiciones curadas 34A-39A, es decir, la velocidad de absorción de humedad, inflamabilidad y fiabilidad eléctrica, y se resumen a continuación en la Tabla 4. Estas propiedades se midieron de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 anterior.

Tabla 4

Muestra	34A	35A	36A	37A	38A	39A
Ensayo de inflamabilidad (UL 94)						
Tiempo de Combustión Total (5 barras) (s)	>138	>72	41	42	58	9
Estado	falló	falló	V-1	V-1	V-1	V-0
Absorción de Humedad (%)						
16 horas	0,088	0,086	0,087	0,092	0,086	0,090
24 horas	0,122	0,119	0,119	0,124	0,115	0,118
48 horas	0,168	0,165	0,163	0,167	0,157	0,162
96 horas	0,226	0,228	0,233	0,234	0,225	0,227
168 horas	0,237	0,237	0,245	0,235	0,237	0,238
Ensayo en Autoclave (% de fallo)						
Después de 2000 horas de ensayo	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0
Ensayo HTSL (% de fallo)						
Después de 1700 horas de ensayo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Ejemplo 3

- 5 Se prepararon dos composiciones de moldeo de acuerdo con las formulaciones indicadas en la Tabla 5 a continuación. Cada una de las composiciones 17A y 18B contenían tres óxidos de metal de transición, es decir, WO_3 , $ZnMoO_4$ y MoO_3 . Los % en peso (% p) indicados a continuación se calcularon en base al peso total de la composición de moldeo.

Tabla 5

Muestra	17A	18B
Carga de Sílice (% p)	78,81	80,17
Resina de Bifenilo (% p)	0,0	5,34
Resina de Epoxi Cresol Novalac (% p)	6,10	0,0
Sílice Pirógena (% p)	0,80	0,60
Colorante de Negro de Humo (% p)	0,30	0,30
Endurecedor de Fenol Novolac (% p)	4,86	4,68
Catalizadores (% p)	0,24	0,22
Ceras (% p)	0,74	0,74

(continuación)

Muestra	17A	18B
Silanos (% p)	1,05	1,05
Elastómeros (% p)	0,50	0,50
WO ₃ (% p)	0,75	0,75
ZnMoO ₄ (% p)	3,00	3,00
MoO ₃ (% p)	0,75	0,75
Aceptor de Iones (% p)	1,50	1,50

Se determinaron las propiedades de inflamabilidad de las composiciones curadas 17A y 18B, así como el tiempo requerido para formar un buen curado selectivo, y resumen en la Tabla 6 a continuación.

5

Tabla 6

Muestra	17A	18B
Ensayo de inflamabilidad (UL 94)		
Tiempo de combustión total (5 barras) (s)	1	4
Estado	V-0	V-0
Tiempo mínimo para formar un buen curado selectivo (min)	1,0	1,0

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo retardante de llama sustancialmente libre de halógeno, fósforo, y antimonio, que comprende una resina epoxi, un primer óxido de metal de transición que contiene un metal refractario, y un segundo óxido de metal de transición que contiene un oxianión de un elemento del Grupo VIA.
- 5 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer óxido de metal de transición es insoluble en agua.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el metal refractario se selecciona entre el grupo que consiste en zirconio, niobio, molibdeno, rutenio, iridio, hafnio, tantalio, tungsteno, osmio, vanadio, cromo, renio y rodio.
4. La composición de la reivindicación 3, en la que el metal refractario es cromo, molibdeno, o tungsteno.
5. La composición de la reivindicación 4, en la que el primer óxido de metal de transición es trióxido de tungsteno.
- 10 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el segundo óxido de metal de transición es insoluble en agua.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 o 6, en la que el oxianión es molibdato.
8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5 a 7, en la que el segundo óxido de metal de transición contiene adicionalmente un elemento del Grupo IIB.
- 15 9. La composición de la reivindicación 8, en la que el elemento del Grupo IIB es cinc.
10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente un tercer óxido de metal de transición de un elemento del Grupo VIA.
11. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad del primer óxido de metal de transición varía del 0,25 % en peso al 2 % en peso, y la cantidad del segundo óxido de metal de transición varía del 0,70 % en peso al 6 % en peso en base al peso total de la composición.
- 20 12. La composición de la reivindicación 11, en la que la cantidad del primer óxido de metal de transición varía del 0,5 % en peso al 1 % en peso, y la cantidad del segundo óxido de metal de transición varía del 1 % en peso al 4 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.
- 25 13. La composición de la reivindicación 12, en la que la cantidad del primer óxido de metal de transición es aproximadamente el 0,75 % en peso, y la cantidad del segundo óxido de metal de transición es aproximadamente el 3 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.
14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende adicionalmente un tercer óxido de metal de transición de un elemento del Grupo VIA.
15. La composición de la reivindicación 14, en la que el tercer óxido de metal de transición es trióxido de molibdeno.
- 30 16. La composición de la reivindicación 15, en la que la cantidad del tercer óxido de metal de transición varía del 0,1 % en peso al 1 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.
17. La composición de la reivindicación 16, en la que la cantidad del tercer óxido de metal de transición es de aproximadamente el 0,75 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.
- 35 18. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 a 9, 13, 15 o 17, en la que la composición de moldeo contiene una resina de epoxi cresol novolac.
19. La composición de la reivindicación 18, en la que la composición de moldeo contiene adicionalmente una resina bifenil epoxi.
20. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de la resina epoxi varía del 4 % en peso al 12 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.
- 40 21. La composición de la reivindicación 20, en la que la cantidad de la resina epoxi varía del 5,5 % en peso al 8,5 % en peso en base al peso total de la composición de moldeo.
22. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 a 9, 13, 15, 17 o 18 que comprende adicionalmente un endurecedor de fenol novolac.
- 45 23. La composición de la reivindicación 22, que comprende adicionalmente el endurecedor de fenol novolac en la cantidad que varía del 1,5 % en peso al 6 % en peso en base al peso total de la composición.
24. Un procedimiento de preparación de una composición polimérica retardante de llama que está libre de halógeno,

fósforo, y antimonio, que comprende calentar una composición de moldeo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23 a una temperatura suficiente para curar la composición de moldeo.

25. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que la temperatura varía de 165 °C a 195 °C.

5 26. Un procedimiento de la reivindicación 24 o 25, en el que, para revestir un dispositivo eléctrico o electrónico, la composición de moldeo se calienta para formar un polímero sobre la superficie del dispositivo.

27. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que el dispositivo es un semiconductor, un transistor, un diodo o un circuito integrado.

28. Un dispositivo eléctrico o electrónico revestido de una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.

29. El dispositivo de la reivindicación 28, que es un semiconductor, un transistor, un diodo o un circuito integrado.

10