

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 255**

51 Int. Cl.:
C08K 5/092 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03771143 .9**
96 Fecha de presentación: **17.07.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1539871**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.02.2004**

54 Título: **Composición de resina epoxi**

30 Prioridad:
31.07.2002 GB 0217608

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.04.2012

73 Titular/es:
**CRODA INTERNATIONAL PLC
COWICK HALL SNAITH GOOLE
EAST YORKSHIRE DN14 9AA, GB y
UNIQEMA B.V.**

72 Inventor/es:
**APPELMAN, Eric;
SCHIJNDEL, Renee-van y
CARTER, Jeffrey Thomas**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 379 255 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxi

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende una resina epoxi y un modificador de impacto y en particular al uso de la misma como un adhesivo.

Antecedentes

10 Las resinas epoxi se usan ampliamente en muchas aplicaciones industriales. Las resinas epoxi tienen buena resistencia térmica y química, además de las propiedades eléctricas y mecánicas que permiten su uso, en particular, como un adhesivo en un amplio intervalo de sustratos. Las resinas epoxi son particularmente útiles en la microelectrónica. Una aplicación tal es un adhesivo de fijación de chips para unir un chip o troquel a un soporte o a una placa base sin embargo, en algunas aplicaciones las resinas epoxi son generalmente demasiado frágiles, careciendo de la flexibilidad requerida, por ejemplo, para hacer frente a la ciclación térmica. La flexibilidad puede conferirse a una resina epoxi incorporando un modificador de impacto. Se describen materiales adecuados en el documento US-6242513-B (columna 5, líneas 35-62). Se prefieren particularmente cauchos sintéticos líquidos tales como copolímeros de polibutadieno, especialmente en aplicaciones de microelectrónica. Por desgracia, los componentes de gomas sintéticas pueden ser tóxicos y es preferible no usar estos materiales por razones medioambientales. Además, la captación de humedad de un adhesivo epoxi que contiene caucho sintético puede ser un problema que puede conducir a inestabilidad térmica o a "comportamiento similar al de las palomitas de maíz" del dispositivo electrónico completado. Tales materiales pueden también sufrir de contaminación iónica por iones de metales alcalinos e iones cloruro lo que puede dar como resultado la corrosión de los componentes eléctricos.

Sumario de la invención

Ahora los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente una composición de resina epoxi que reduce o supera sustancialmente al menos uno de los problemas mencionados anteriormente.

25 De acuerdo con ello, la presente invención proporciona una composición de resina epoxi curada que comprende un producto de reacción de una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un dímero de ácido graso y/o un dímero de diol graso y en el que dichas resinas curadas contienen dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.

30 La invención también proporciona un prepolímero que comprende un producto de reacción de una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico, estando compuesto dicho prepolímero en el intervalo desde el 40 hasta el 80 % en peso de la resina epoxi y del 20 a 60% en peso del modificador de impacto, en el que el contenido de residuo ácido graso dimérico y/o el contenido de residuo de diol graso dimérico en el modificador de impacto está comprendido en el intervalo del 15 al 50 % en peso.

35 La invención proporciona adicionalmente una composición de resina epoxi curable al calor que comprende una resina epoxi y/o un modificador de impacto oligomérico o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.

40 La invención proporciona adicionalmente el uso de una composición de resina epoxi curable al calor que comprende una resina epoxi y un modificador de impacto polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.

45 La invención proporciona adicionalmente una composición adhesiva de ensamblaje electrónico curable al calor que comprende una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.

50 La invención todavía proporciona adicionalmente una placa base que comprende un chip o troquel unido por una composición de resina epoxi curada que comprende un producto de reacción de una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y en el que dicha resina curada contiene dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.

La invención aún proporciona adicionalmente un procedimiento para formar una composición de resina epoxi curable al calor que comprende una resina epoxi y un modificador de impacto polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado

para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto, procedimiento que comprende:

(i) hacer reaccionar el modificador de impacto con una primera resina epoxi

para formar un prepolímero y

5 (ii) mezclar el prepolímero con una segunda resina epoxi.

La resina epoxi preferentemente contiene más de un grupo 1,2-epoxi por molécula. Tales epóxidos se conocen bien en la técnica y se describen en Y. Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides", En C. A. May, ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988). Pueden ser grupos saturados o insaturados alifáticos, cicloalifáticos, o heterocíclicos y puede ser monoméricos o poliméricos en la naturaleza. El peso por epóxido de tales resinas está preferentemente en el intervalo de desde 100 hasta 2.000.

Resinas epoxi adecuadas son los poliéteres de glicidilo de fenoles polihídricos que se derivan de una epihalohidrina, por ejemplo epiclorhidrina y un fenol polihídrico. Ejemplos de tales fenoles polihídricos incluyen resorcinol, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano ("bisfenol A"), 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis(4-hidroxifenil)-2,2-butano, bis(2-dihidroxinaftil)metano, floroglucinol y bis(4-hidroxifenil)sulfona. Otros fenoles polihídricos incluyen resinas novolac que contienen más de dos restos de fenoles, opcionalmente sustituidos, unidos por puentes de metileno, además de compuestos fenólicos halogenados.

Otras resinas epoxi incluyen poliéteres de glicidilo de alcoholes polihídricos preparados haciendo reaccionar un alcohol polihídrico con una epihalohidrina usando un catalizador ácido de Lewis, por ejemplo trifluoruro de boro, seguido por tratamiento con un agente deshidrogenante alcalino. Alcoholes polihídricos adecuados incluyen glicerina, etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, hexanodiol, hexanotriol, trimetilopropano, trimetiletano y pentaeritritol.

Resinas epoxi adicionales son ésteres glicidilo de ácidos policarboxílicos derivados de una epihalohidrina y un ácido policarboxílico. Ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido adipico, ácidos grasos dimerizados y ácidos dibásicos fabricados a partir de un ácido graso insaturado y ácido acrílico.

Las resinas epoxi más preferidas son poliéteres de glicidilo de fenoles polihídricos, particularmente los poliéteres de glicidilo de bisfenol A, los éteres de diglicidilo avanzados de bisfenol-A, los éteres de diglicidilo de bisfenol-F, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno y los éteres de glicidilo de fenol y otros alquifenoles. Se prefieren particularmente éteres de diglicidilo de bisfenol-A y los éteres de diglicidilo avanzados de bisfenol-A, y especialmente los éteres de diglicidilo avanzados de bisfenol-A.

Las resinas epoxi preferentemente tienen un peso molecular numérico medio en el intervalo entre 800 a 6.000, más preferentemente 1.000 a 3.000, particularmente 1.200 a 2.000 y especialmente 1.400 a 1.600.

El modificador de impacto usado en la presente invención comprende y/o se forma a partir de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y/o un equivalente de los mismos. El término ácido graso dimérico se conoce bien en la técnica y se refiere al producto de dimerización de ácidos grasos mono o poliinsaturados y/o de ésteres de los mismos. Ácidos grasos diméricos preferidos son dímeros de C₁₀ a C₃₀, más preferentemente C₁₂ a C₂₄, particularmente C₁₄ a C₂₂ y especialmente cadenas de alquilo C₁₈. Ácidos grasos diméricos adecuados incluyen los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico y ácido elaídico. Los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidas en la hidrólisis de grasas y aceites naturales, por ejemplo aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de algodón y aceite de resina, se pueden usar también. Se pueden emplear también ácidos grasos diméricos, hidrogenados, por ejemplo usando un catalizador de níquel.

Además de los ácidos grasos diméricos, la dimerización usualmente da como resultado cantidades variantes de ácidos grasos oligoméricos (así llamados "trímeros") y residuos de ácidos grasos monoméricos (así llamados "monómeros"), o ésteres de los mismos, que están presentes. La cantidad de monómero puede, por ejemplo, reducirse por destilación. Ácidos grasos diméricos particularmente preferidos usados en la presente invención, tienen un contenido de dicarboxílico (o de dímero) de más del 50 %, más preferentemente más del 70 %, particularmente más del 85 % y especialmente más del 94 % en peso. El contenido de trímeros es preferentemente menos del 50 %, más preferentemente en el intervalo desde el 1 hasta el 20 %, particularmente 2 al 10 % y especialmente 3 al 6 % en peso. El contenido de monómeros es preferentemente menos del 5 %, más preferentemente en el intervalo desde el 0,1 hasta el 3 %, particularmente 0,3 al 2 % y especialmente de 0,5 al 1 % en peso.

Se pueden producir dioles grasos diméricos por hidrogenación del dímero de ácidos grasos correspondientes. Las mismas preferencias anteriores por el ácido graso dimérico se aplican al componente diol graso dimérico del modificador de impacto.

- 5 El modificador de impacto es preferentemente un oligómero o polímero (en adelante referido como un polímero) formado a partir de, es decir, comprende residuos de reacción de, al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y/o un equivalente de los mismos. Polímeros adecuados incluyen poliésteres, poliamidas, poliesteramidas y poliuretanos. La función del modificador de impacto es incrementar la flexibilidad y/o la dureza de la composición de resina epoxi.
- El peso molecular (numérico medio) del modificador de impacto está preferentemente en el intervalo desde 200 hasta 30.000, más preferentemente 600 a 20.000, particularmente 800 a 15.000 y especialmente 1.000 a 10.000.
- 10 En una realización preferida de la presente invención, el modificador de impacto comprende un oligoéster o poliéster. El poliéster se produce normalmente en una reacción de condensación entre al menos un ácido policarboxílico y al menos un poliol. Se prefieren ácidos dicarboxílicos y dioles. El componente de ácido dicarboxílico preferido del modificador de impacto de poliéster usado en la presente invención comprende preferentemente al menos un ácido graso dimérico, como se describe anteriormente.
- 15 El componente de ácido dicarboxílico del modificador de impacto de poliéster comprende preferentemente también ácidos grasos no diméricos. Los ácidos grasos no diméricos pueden ser alifáticos o aromáticos, e incluyen ácidos dicarboxílicos y los ésteres, preferentemente ésteres de alquilo, de los mismos, preferentemente ácidos dicarboxílicos lineales que tienen grupos carboxilo terminales que tienen una cadena de carbonos en el intervalo desde 2 hasta 20, más preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, tales como ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido heptano dicarboxílico, ácido octano dicarboxílico, ácido nonano dicarboxílico, ácido decano dicarboxílico, ácido undecano dicarboxílico, ácido dodecano dicarboxílico y homólogos superiores de los mismos. Se prefiere particularmente ácido adípico.
- 20 Un anhídrido de ácido dicarboxílico monomérico, tal como anhídrido ftálico, puede emplearse también como el componente no de ácido dimérico o como parte del componente no de ácido dimérico.
- El poliéster se forma preferentemente a partir de ácidos grasos diméricos frente a ácidos grasos no diméricos presentes en una proporción en el intervalo desde el 10 al 100 %:0 al 90 %, más preferentemente 30 al 70 %:30 al 70 %, particularmente 40 al 60 %:40 al 60 % y especialmente 45 al 55:45 al 55 % en peso de los ácidos dicarboxílicos totales.
- 25 El componente de poliol del poliéster es adecuadamente de bajo peso molecular, preferentemente en el intervalo desde 50 hasta 650, más preferentemente 70 a 200 y particularmente 100 a 150. El componente de poliol puede comprender polioles tales como pentaeritritol, trioles tales como glicerol y trimetilolpropano y preferentemente dioles.
- 30 Dioles adecuados incluyen dioles alifáticos de cadena lineal tales como etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,3-propilenoglicol, dipropilenoglicol, 1,4-butilenoglicol, 1,6-hexilenoglicol, dioles ramificados tales como neopentilglicol, 3-metilpentanoglicol, 1,2-propilenoglicol y dioles cíclicos tales como 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y (1,4-ciclohexano-dimetanol). 1,4-butilenoglicol, 1,6-hexilenoglicol y neopentilglicol son dioles preferidos.
- El componente de poliol también puede comprender un diol graso dimérico como se describe anteriormente. Las mismas preferencias anteriores para el ácido graso dimérico se aplican al correspondiente componente diol graso dimérico del poliéster.
- 35 El modificador de impacto de poliéster se forma preferentemente a partir de materiales de partida de ácidos dicarboxílicos frente a dioles en una proporción desde 1,0 hasta 5,0:1, más preferentemente 1,1 a 3,0:1, particularmente 1,15 a 2,0:1 y especialmente 1,2 a 1,5:1. Así, el ácido dicarboxílico está presente preferentemente en exceso molar tal como para obtener un poliéster terminado en ambos extremos con grupos ácidos.
- 40 En una realización preferida, el poliéster está formado a partir de ácido graso dimérico, ácido adípico y al menos un diol que tiene un peso molecular en el intervalo desde 50 hasta 650, preferentemente a una proporción molar en el intervalo desde 0,1 hasta 1:0,3 a 2:1, más preferentemente de 0,15 a 0,6:0,6 a 1,6:1, en particular 0,2 a 0,4:0,8 a 1,3:1 y especialmente 0,25 a 0,3: 1 a 1,1:1.
- 45 El poliéster preferentemente tiene un peso molecular (numérico medio) en el intervalo entre 800 y 6.000, más preferentemente 900 a 3.000, particularmente 1.000 a 2.000 y especialmente 1.100 a 1.400.
- El poliéster preferentemente tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) en el intervalo desde -60 hasta 0 °C, más preferentemente -50 a -5 °C, particularmente -4 0 a -10 °C y especialmente -35 a -15 °C.
- 50 El poliéster preferentemente tiene un valor de ácido (medido según se describe en el presente documento) en el intervalo de 10 a 140, más preferentemente de 35 a 125, particularmente 55 a 110 y especialmente 80 a 100 mgKOH/g. Además, el poliéster tiene preferentemente un valor de hidroxilo (medido según se describe en el presente documento) de menos de 2, más preferentemente menos de 1,5, particularmente menos de 1,0, y especialmente menos de 0,6.
- 55 En una realización alternativa de la presente invención, el modificador de impacto comprende una oligoamida o poliamida. La poliamida se produce normalmente en una reacción de condensación entre un ácido dicarboxílico y

una diamina. El componente de ácido dicarboxílico preferido del modificador de impacto de poliamida usado en la presente invención comprende al menos un dímero de ácidos grasos como se describe anteriormente. Además, los ácidos grasos no diméricos pueden emplearse también.

5 Ácidos grasos no diméricos pueden ser alifáticos o aromáticos e incluir ácidos dicarboxílicos y los ésteres, preferentemente ésteres de alquilo de los mismos, preferentemente ácidos dicarboxílicos lineales que tienen una cadena de carbonos desde 2 hasta 20, más preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, tales como ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido heptano dicarboxílico, ácido octano dicarboxílico, ácido nonano dicarboxílico, ácido decano dicarboxílico, ácido undecano dicarboxílico, ácido dodecano dicarboxílico y homólogos superiores de los mismos.

10 El modificador de impacto de poliamida está formado preferentemente por ácidos grasos diméricos frente a ácidos grasos no diméricos presentes en una proporción desde el 10 al 100 %: 0 al 90 %, más preferentemente 50 al 100 %:0 al 50 %, particularmente 80 al 100 %: 0 al 20% y especialmente 95 al 100:0 al 5 % en peso de los ácidos dicarboxílicos totales.

15 Diaminas adecuadas incluyen equivalentes de amina de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente, pero se prefieren generalmente materiales de cadena más corta, particularmente aquellos que contienen desde 2 hasta 7 átomos de carbono. Se prefieren diaminas tales como etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, así como diaminas grasas diméricas (derivadas de ácidos grasos diméricos). Diaminas aromáticas adecuadas incluyen materiales derivados de benceno, tolueno y otros materiales aromáticos sustituidos, tales como 2,6-tolileno-diamina, 4,4-difenilmetanodiamina y xilendiamina. Otras diaminas adecuadas incluyen aquellas que contienen uno o dos grupos amino secundarios y las diaminas heterocíclicas, por ejemplo piperazina. Diaminas ramificadas, tales como 3-metilpentanodiamina se pueden usar también. 4,4-diaminofenilsulfona es una diamina particularmente preferida.

20 La proporción en peso de materiales de partida de ácido dicarboxílico frente a diamina usados para formar el modificador de impacto de poliamida está preferentemente en el intervalo desde 1,0 hasta 5,0:1, más preferentemente 1,05 a 3,0:1, particularmente 1,1 a 2,0:1 y especialmente de 1,2 a 1,4:1. La poliamida está preferentemente carboxiterminada en ambos extremos, particularmente por ácidos grasos diméricos como se describe en el presente documento.

25 La poliamida preferentemente tiene un peso molecular (numérico medio) en el intervalo desde 700 hasta 30.000, más preferentemente 800 hasta 15.000, particularmente de 900 hasta 10.000 y especialmente 1.000 hasta 6.000.

30 La poliamida tiene preferentemente un punto de reblandecimiento en el intervalo desde 40 hasta 200 °C, más preferentemente de 45 a 125 °C, particularmente 50 a 100 °C y especialmente 55 a 85 °C.

35 La poliamida preferentemente tiene un valor de ácido (medida según se describe en el presente documento) en el intervalo de 20 a 200, más preferentemente 40 a 100, particularmente 50 a 70 y especialmente 60 a 65 mgKOH/g. Además, la poliamida preferentemente tiene un valor de amina (medido según se describe en el presente documento) de menos de 10, más preferentemente de menos de 5, particularmente de menos de 3 y especialmente de menos de 1 mgKOH/g.

40 El modificador de impacto puede ser también un copolímero, bloque, al azar o injerto, de poliéster y poliamida, al menos uno y preferentemente ambos, de los mismos según se definen anteriormente. En una realización preferida, el modificador de impacto es un copolímero, más preferentemente al azar, que comprende el poliéster frente a poliamida presentes en una proporción en el intervalo desde el 10 al 95 %:5 al 90 %, más preferentemente 40 al 90 %:10 al 90 %, particularmente 60 al 80 %:20 al 40 % y especialmente 67 al 73 %:27 al 33 % en peso del copolímero.

Alternativamente, el modificador de impacto puede ser un poliuretano, por ejemplo formado a partir de uno o más de los poliésteres mencionados anteriormente, y/o formado usando al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico como un expansor de cadena.

45 El modificador de impacto está compuesto preferentemente en el intervalo desde el 10 hasta el 70 %, más preferentemente 15 al 50 %, particularmente 20 al 30 % y especialmente del 23 al 27 % en peso de los residuos del ácido graso dimérico y/o del diol graso dimérico y/o del equivalente de los mismos.

La proporción en peso de resina epoxi:modificador de impacto presente en la composición está preferentemente en el intervalo de 1 a 20:1, más preferentemente de 1,5 a 10:1, en particular, de 2 a 4: 1, y especialmente 2,4 a 2,8:1.

50 En una realización preferida de la invención, el modificador de impacto se hace reaccionar con una resina epoxi para formar un prepolímero, antes de la formación de una composición de acuerdo con la presente invención. Estas resinas epoxi tienen preferentemente un peso molecular promedio en el intervalo desde 200 hasta 3000, más preferentemente de 220 a 1.000, particularmente 230 a 500 y especialmente 240 a 280. El peso molecular de la resina epoxi usada para formar el prepolímero es preferentemente menos que el peso molecular de la resina epoxi que está mezclada con el prepolímero para formar la composición de acuerdo con la presente invención.

55

- 5 Las resinas epoxi particularmente útiles para formar el prepolímero incluyen los éteres de diglicidilo de bisfenol-A, los éteres de diglicidilo avanzados de bisfenol-A, los éteres de diglicidilo de bisfenol-F, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno y los éteres de glicidilo de fenol y otros alquilfenoles. Se prefieren particularmente éteres de diglicidilo de bisfenol-A. Un expansor de cadena tal como bisfenol A y/o bisfenol F también se usa preferentemente para formar el prepolímero.
- Un catalizador también puede emplearse, preferentemente uno o más de los catalizadores de resina epoxi normales, tales como ácido sulfónico de paratolueno (PTSA), yoduro de etiltrifenilfosfonio (ETPI), trifenilfosfina (TPP) y acetato de tetrabutilfosfonio (TBPAA).
- 10 El prepolímero preferentemente tiene un peso molecular (numérico medio) en el intervalo desde 10.000 hasta 80.000, más preferentemente 15.000 a 50.000, particularmente 20.000 a 40.000, y especialmente 25.000 a 35.000.
- El prepolímero está compuesto preferentemente en el intervalo desde el 0,5 hasta el 50 %, más preferentemente 3 al 25 %, particularmente 7 al 15 % y especialmente 10 al 13 % en peso de residuos de ácido graso dimérico y/o diol graso dimérico y/o equivalente de los mismos.
- 15 El prepolímero está compuesto preferentemente en el intervalo del 10 al 80 %, más preferentemente del 20 al 60 %, particularmente del 30 al 50 % y especialmente del 40 al 45 % en peso de modificador de impacto. El prepolímero también está compuesto preferentemente en el intervalo del 20 al 90 %, más preferentemente del 40 al 80 %, particularmente del 50 al 70% y especialmente del 55 al 60 % en peso de resina epoxi.
- La proporción en peso de resina epoxi:modificador de impacto presente en el prepolímero está preferentemente en el intervalo desde 0,25 hasta 4:1, más preferentemente 0,75 a 2:1, particularmente de 1 a 1,6:1 y especialmente de 1,2 a 1,4:1.
- 20 La composición de acuerdo con la presente invención está compuesta preferentemente en el intervalo desde el 1 hasta el 40%, más preferentemente del 4 al 20 %, particularmente, del 6 al 12 % y especialmente del 8 al 9 % en peso de residuos de ácido graso dimérico y/o diol graso dimérico y/o equivalente de los mismos.
- 25 La composición está compuesta preferentemente en el intervalo desde el 3 hasta el 90 %, más preferentemente 10 al 50 %, particularmente 20 al 35 % y especialmente 25 al 30 % en peso de modificador de impacto.
- Además, la composición está compuesta preferentemente en el intervalo desde el 10 al 97 %, más preferentemente del 50 al 90 %, particularmente del 65 al 80 % y especialmente del 70 al 75 % en peso de resina epoxi. Los intervalos mencionados anteriormente incluyen cualquier resina epoxi presente originalmente en el prepolímero.
- 30 La composición de acuerdo con la presente invención se forma adecuadamente mezclando la resina epoxi y el modificador de impacto, preferentemente en forma del prepolímero.
- La composición comprende preferentemente un catalizador adecuado, tal como aquellos conocidos en la técnica para resinas epoxi, por ejemplo uno de los catalizadores descritos anteriormente.
- La composición puede comprender también, otros componentes opcionales tales como cargas, por ejemplo sílice ahumada, viruta de plata; y agentes de curado tales como resinas fenólicas novolac.
- 35 La composición de acuerdo con la invención puede aplicarse como una película sobre un sustrato adecuado y el exceso de disolvente puede eliminarse por calentamiento en un horno, por ejemplo a una temperatura de menos de 100 °C. El aire caliente puede soplar por el horno con el fin de eliminar el disolvente. La composición puede almacenarse como una película seca antes de usar, preferentemente teniendo un grosor en el intervalo desde 10 hasta 300 µm, más preferentemente 25 a 150 µm y particularmente 50 a 75 µm. La película puede curarse
- 40 subsiguientemente in situ calentando, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo desde 125 hasta 175 °C.
- Alternativamente, la composición puede aplicarse in situ como un sólido viscoso de flujo libre y curarse directamente calentando como se describe anteriormente.
- 45 La composición preferentemente tiene un Trabajo de Interfase de Adhesión, G_a (medido como se describe en el presente documento) de más de 50, más preferentemente más de 70, particularmente más de 90 y especialmente de más de 110 y hasta 150 Jm^{-2} . La composición tiene preferentemente los valores mencionados cuando se mantiene en condiciones secas, pero más preferentemente, también cuando se condiciona a 85 °C/al 85 % de humedad relativa durante 168 horas (conocido como JEDEC 1). Una característica sorprendente particular de una composición de acuerdo con la presente invención es que los valores de G_a se mantienen de forma efectiva en condiciones húmedas.
- 50 Por tanto, el valor de G_a de la composición después de acondicionar en condiciones de JEDEC 1 es preferentemente al menos el 50 %, más preferentemente al menos el 70 %, en particular al menos el 90 % y especialmente el 100 % del valor obtenido antes de acondicionar (es decir mantenida en condiciones secas).

La composición tiene preferentemente un Trabajo de Fractura Esencial (medido como se describe en el presente documento) de más de 9, más preferentemente en el intervalo de 10 a 20, particularmente 12 a 18 y especialmente 14 a 16 kJm⁻².

5 Una ventaja particular de composiciones de acuerdo con la presente invención, es que en curado, la separación de fase del modificador de impacto puede producirse dando como resultado la formación de dominios o partículas de modificador de impacto dentro de una matriz de resina epoxi.

10 Las partículas modificadoras de impacto son preferentemente aproximadamente esféricas, teniendo adecuadamente una proporción de alargamiento media $d_1:d_2$ (donde d_1 y d_2 , respectivamente, son la longitud y anchura de la partícula (medidas tal como se describe en el presente documento)) en el intervalo desde 0,6 hasta 1,4:1, preferentemente 0,7 a 1,3:1, más preferentemente 0,8 a 1,2:1, particularmente 0,9 a 1,1:1 y especialmente 0,95 a 1,05:1. En una realización preferida de la invención, adecuadamente al menos el 40 %, preferentemente al menos el 55 %, más preferentemente al menos el 70 %, particularmente al menos el 80 % y especialmente al menos el 90 % del número de partículas tienen una proporción de alargamiento dentro de los intervalos preferidos dados para la proporción de alargamiento media.

15 Las partículas de modificador de impacto tienen preferentemente un diámetro de partícula medio (medido como se describe en el presente documento) en el intervalo desde 0,4 hasta 7 µm, más preferentemente 0,8 a 5 µm, particularmente 1,2 a 3 µm y especialmente 1,5 a 2,5 µm.

20 La distribución de tamaño de las partículas modificadoras de impacto puede tener también un efecto significativo sobre las propiedades finales de, por ejemplo, una composición de resina epoxi curada de acuerdo con la invención actual. En una realización preferida de la invención, adecuadamente al menos el 50 %, preferentemente al menos el 60 %, más preferentemente al menos el 70 %, particularmente al menos el 80 % y especialmente al menos el 85 % en número de partículas tienen un diámetro de partícula dentro de los intervalos preferidos dados por el diámetro de partícula medio.

25 Además, las partículas modificadoras de impacto tienen preferentemente menos del 25 %, más preferentemente menos del 20 %, particularmente menos del 15 % y especialmente menos del 10 % en número de partículas que tienen un diámetro de partícula de menos de 0,5 µm. Las partículas modificadoras de impacto tienen preferentemente también menos del 20 %, más preferentemente menos del 15 %, particularmente menos del 10 % y especialmente menos del 5 % en número de partículas que tienen un diámetro de partícula de más de 5 µm.

30 La composición descrita en el presente documento es adecuada para usar, preferentemente como un adhesivo, particularmente como un adhesivo de ensamblado electrónico, por ejemplo en aplicaciones eléctricas y de microelectrónica. La composición se puede usar en elaboración de dispositivos microelectrónicos tal como en encapsulación, moldeo, revestimiento de capa fina e incrustación de circuitos electrónicos. La composición es particularmente adecuada para usar como un adhesivo de fijación de chips para unir un chip o troquel a un soporte o a una placa base.

35 La composición se puede usar también en encolado de fibra de vidrio, en aplicaciones de automoción, tales como en aplicaciones bajo el capó, en dispositivos electrónicos, por ejemplo como encapsulados y adhesivos de moldeo.

En esta memoria descriptiva se han empleado los siguientes procedimientos de prueba:

(i) El peso molecular numérico medio se determinó mediante Cromatografía de Permeación de Gel (GPC).
 (ii) El punto de reblandecimiento y la temperatura de transición vítrea (Tg) se midieron por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) a una velocidad de exploración de 20 °C/minuto usando un Mettler DSC30.

(iii) El valor de hidroxilo se define como el número de mg de hidróxido de potasio equivalente al contenido de hidroxilo de 1 g de muestra y se midió por acetilación seguida por la hidrolización de anhídrido acético en exceso. El ácido acético formado se valorará posteriormente con una solución de hidróxido potásico etanólica.

45 (iv) El valor de ácido se define como el número de mg de hidróxido de potasio requerido para neutralizar los ácidos grasos libres en 1 g de muestra y se midió por valoración directa con una solución de hidróxido de potasio estándar.

(v) El valor de amina se define como el número de mg de hidróxido de potasio por 1 g de muestra y se midió por valoración directa con una solución de hidróxido de potasio estándar, seguida por valoración con ácido clorhídrico usando azul de bromofenol como un indicador.

50 (vi) El Tamaño de Partícula de las partículas modificadoras de impacto se determinó sumergiendo una muestra de resinas epoxi curadas en nitrógeno líquido, preparando secciones finas usando un microtomo y llevando a cabo microscopía electrónica de barrido. Se produjeron fotografías a una magnificación apropiada, de tal modo que aproximadamente 50 partículas modificadoras de impacto se mostraron en cada fotografía. Un número mínimo de 300 partículas se evaluaron manualmente usando una rejilla de dimensionado transparente. El diámetro de partícula medio y la distribución del tamaño de partícula, de las partículas se calcularon a partir de las medidas anteriores.

Además, la proporción de alargamiento de las partículas se determinó a partir de las dimensiones máxima y mínima de al menos 50 partículas. Alternativamente, las mediciones podrían efectuarse por análisis de imágenes computerizados.

5 (vii) La adhesión de sustrato se midió usando realización de Prueba T de Desprendimiento. Los especímenes de Desprendimiento de T se construyeron como laminados conteniendo una película de adhesivo no curado de 0,2 a 1 mm de grosor, entre las tiras de lámina de cobre fina de espesor entre 150 y 200 μm . Las muestras se curaron durante 1 hora a 175 °C antes de la realización de prueba. Durante la prueba, las tiras de cobre se retiraron tirando registrando mientras la carga, la desviación de desprendimiento y los ángulos de desprendimiento. Usando el conocimiento de las propiedades de tracción de los brazos de desprendimiento de cobre, los datos registrados se pueden analizar para obtener el Trabajo de Interfase de Adhesión, G_a (en Jm^{-2}). Los especímenes se pusieron a prueba secos y después de acondicionamiento a 85 °C / 85 % de humedad relativa durante 168 horas (conocido como JEDEC 1).

15 (viii) Las propiedades cohesivas de películas curadas (preparadas como se describe en el Ejemplo 1) se determinaron midiendo el así llamado "Trabajo Esencial de Fractura" (Protocolo de la Sociedad de Integridad Estructural Europea (ESIS) Comité Técnico 4 (TC4) para enfoque de dispositivos mecánicos de fractura Elástica-Plástica usando películas). Se llevó a cabo Trabajo Esencial en tensión sobre especímenes dotados de dientes de doble filo con longitudes de ligamentos variantes, cortados a partir de películas finas curadas de 150 μm de grosor. Los datos de fuerza/desviación resultantes se analizaron para obtener Trabajo Esencial de Fractura (en kJm^{-2}).

La invención se ilustra por el siguiente ejemplo no limitante.

20 **Ejemplo 1**

i) Formación de prepolímero

Se cargaron 54,5 g de modificador de impacto (poliéster que tiene un peso molecular de 1200, fabricado a partir de Pripol 1017 (ácido graso dimérico), (marca registrada, ex Uniqema)/ácido adípico (50/50 en peso/neopentilglicol)) y 49,9 g de resina epoxi (éter diglicídico de bisfenol-A que tiene un peso molecular de 260) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador dirigido de aire, entrada de nitrógeno y condensador. El baño de aceite se calentó a 95 °C y se añadieron 0,06 g de catalizador. La reacción se mantuvo después a 95 °C durante 15 minutos, después de lo cual la temperatura de reacción se incrementó a 145 °C. Se añadieron 0,08 g adicionales de catalizador, seguidos por 5,6 g de bisfenol A. Se añadieron tres partes de 5,6 g adicionales de bisfenol A cada 5 minutos. La reacción se mantuvo después a 145 °C hasta que la viscosidad de la reacción se incrementó significativamente (aproximadamente 30 minutos). La reacción se desactivó añadiendo aproximadamente 75 ml de MEK (metiletilcetona) y la temperatura de reacción se redujo a 83 °C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 60 minutos. Después de este tiempo, el calor se desactivó y la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución de prepolímero se vertió después en una bandeja fabricada de papel antiadhesivo de molde y se dejó reposar en una campana extractora de humos permitiendo evaporarse a la mayoría de la MEK. La MEK que queda se eliminó a vacío a aproximadamente 90 °C y el prepolímero se enfrió y se almacenó en un congelador hasta que se requirió.

El prepolímero resultante tuvo un contenido en modificador de impacto del 42,9 % en peso y un contenido de resina epoxi del 57,1 % en peso. El prepolímero contenía un 11 % en peso de los residuos de ácidos grasos diméricos.

ii) Formación de Composición de Resina Epoxi

40 Se pesaron 39,7 g, del prepolímero formado anteriormente, 15,1 g de resina epoxi (éter diglicídico de bisfenol-A que tiene un peso molecular de 1500), 4,4 g de una resina novolac fenólica y 0,88 g de catalizador en una jarra de 500 ml y se añadieron 150 ml de MEK. Se añadió también una barra magnética y la mezcla se agitó hasta que se hubo logrado la disolución completa de todos los componentes. La solución de la resina se vertió en una bandeja preparada a partir de papel antiadhesivo de molde y la MEK se dejó evaporar en una campana extractora de humos durante toda una noche. La MEK que queda se eliminó al vacío a aproximadamente 90 °C durante no más de 20 minutos.

La composición resultante tuvo un contenido modificador de impacto del 28,3 % en peso, un contenido de prepolímero del 66,3 % en peso y contenía un 7 % en peso de residuos de ácido graso dimérico.

iii) Formación de película

50 Pequeñas cantidades de composiciones libres de MEK producidas anteriormente se moldearon por compresión entre dos láminas de papel antiadhesivo de molde con el fin de formar películas de 150 μm de grosor. Produciendo películas no curadas, la compresión se llevó a cabo a 60 °C usando una presión de 10 toneladas entre planchas de 30,48 cm (12 pulgadas) (Presión de Moore). Con el fin de producir película curada, las películas no curadas producidas anteriormente se calentaron desde temperatura ambiente hasta 175 °C durante un periodo de 30 minutos

usando una presión de aproximadamente 3-5 toneladas. Las películas se mantuvieron a 175 °C durante 60 minutos y después se dejaron enfriar.

Los materiales se sometieron a los procedimientos de prueba descritos en el presente documento y presentaron las siguientes propiedades;

- 5 Tamaño de partícula promedio del modificador de impacto = 1 μm .
 El Trabajo de Interfase de Adhesión, $G_a = 100 \text{ Mm}^{-2}$ (seco) y 100 Jm^{-2} (JEDEC 1).
 Trabajo Esencial de Fractura = 15 kJm^{-2} .

El ejemplo anterior ilustra las propiedades mejoradas de una composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de resina epoxi curada que comprende un producto de reacción de una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y en la que dicha resina curada contiene dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el modificador de impacto se selecciona a partir de poliésteres, poliamidas, poliesteramidas, poliuretanos y mezclas de los mismos.
- 10 3. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 en la que el modificador de impacto comprende poliéster.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3 en la que el poliéster tiene un peso molecular numérico medio en el intervalo 800 a 6.000.
- 15 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4 en la que el poliéster se forma a partir de por ácidos grasos diméricos y ácidos grasos no diméricos en la que la proporción de ácidos grasos diméricos frente a ácidos grasos no diméricos está en el intervalo desde el 30 al 70 %:30 al 70 % en peso de los ácidos dicarboxílicos totales.
6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 en la que el poliéster se forma a partir de ácidos grasos diméricos, ácido adípico y al menos un diol que tiene un peso molecular en el intervalo desde 50 hasta 650.
- 20 7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el modificador de impacto está compuesto en el intervalo desde el 15 hasta el 50 % en peso de residuos de ácidos grasos diméricos y/o de residuos de dioles grasos diméricos.
8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la proporción en peso de resina epoxi:modificador de impacto está en el intervalo desde 1,5 hasta 10:1.
- 25 9. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende un producto de reacción de una resina epoxi y un prepolímero en la que el prepolímero comprende el producto de reacción de una resina epoxi y el modificador de impacto oligomérico y/o polimérico.
10. Una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en la que los dominios y/o las partículas tienen un diámetro de partícula promedio en el intervalo desde 0,4 hasta 7 μm .
- 30 11. Una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en la que los dominios y/o las partículas tienen una proporción de alargamiento en el intervalo de 0,7 a 1,3:1 y un diámetro de partícula promedio en el intervalo desde 0,8 hasta 5 μm .
12. Un prepolímero que comprende un producto de reacción de una resina epoxi y un oligómero y/o modificador de impacto polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico, estando compuesto dicho prepolímero en el intervalo desde el 40 hasta el 80 % en peso de la resina epoxi y del 20 al 60 % en peso del modificador de impacto, en el que el contenido de residuo de ácido graso dimérico y/o de residuo de ácido graso dimérico en el modificador de impacto está comprendido en el intervalo desde el 15 hasta el 50 % en peso.
- 35 13. Una composición de resina epoxi curable al calor que comprende una resina epoxi y/o un modificador de impacto oligomérico o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.
- 40 14. El uso de una composición de resina epoxi curable al calor que comprende una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto como un adhesivo.
- 45 15. Una composición adhesiva de ensamblaje electrónico curable al calor que comprende una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.
- 50

16. Una placa base que comprende un chip o troquel unido por una composición de resina epoxi curada que comprende un producto de reacción de una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y en el que dicha resina curada contiene dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto.
- 5 17. Un procedimiento de formar una composición de resina epoxi curable al calor que comprende una resina epoxi y un modificador de impacto oligomérico y/o polimérico que comprende un residuo de al menos un ácido graso dimérico y/o un diol graso dimérico y que es capaz de separación de fases durante el curado para formar dominios y/o partículas de fases separadas que comprenden el modificador de impacto, procedimiento que comprende:
- 10 (i) hacer reaccionar el modificador de impacto con una primera resina epoxi para formar un prepolímero y
- (ii) mezclar el prepolímero con una segunda resina epoxi.
18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 en el que el peso molecular de la primera resina epoxi es menor que el peso molecular de la segunda resina epoxi.