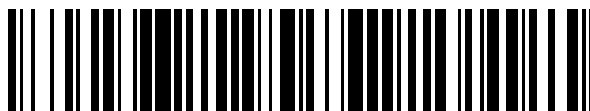


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 368**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08L 63/10 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08000134 .0**

96 Fecha de presentación: **05.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1944335**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2008**

54 Título: **Formulación de resina ignifugante y su uso**

30 Prioridad:
12.01.2007 DE 102007001862

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
**Dietz, Mathias;
Bauer, Harald y
Krause, Werner**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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).

ES 2 382 368 T3

DESCRIPCIÓN

Formulación de resina ignifugante y su uso.

5 La invención se refiere a una nueva formulación de resina ignifugante y a su uso.

En la fabricación de circuitos impresos, las pistas conductoras son provistas de una capa de aislamiento y protectora delgada, para su protección frente a influencias externas. Durante el posterior proceso de soldadura, estas capas sirven como máscaras de soldadura, dado que impiden el contacto indeseado con el material de soldadura.

10 Las máscaras de soldadura se pueden dividir, por lo general, en dos grupos que se pueden caracterizar por el proceso de aplicación. La aplicación tiene lugar habitualmente por serigrafía o mediante procesos fototécnicos. En el caso de lacas para serigrafía convencionales, el esquema eléctrico es creado por la presión con una plantilla de serigrafía. Por el contrario, en el caso de máscaras de soldadura fotoestructurables, la placa conductora es revestida en su superficie primeramente, p. ej. en un proceso de colada en cortina u otros procedimientos de pulverización habituales. El esquema eléctrico es creado posteriormente en un proceso de iluminación y revelado.

Además, las máscaras de soldadura se diferencian también en su composición y en el sistema de resina utilizado. A los distintos tipos de máscaras de soldadura pertenecen, entre otros:

- máscara de soldadura que endurece por UV
- máscara de soldadura que endurece térmicamente
- máscara de soldadura fotoestructurable
- máscara de soldadura para circuitos flexibles

25 Las máscaras de soldadura son expuestas a condiciones extremas y, por lo tanto, deben presentar el siguiente cuadro de propiedades:

- buena estabilidad frente al baño de soldadura
- muy buena adherencia
- muy buena estabilidad frente a disolventes/agentes de limpieza
- estabilidad a la humedad y elevada resistencia al aislamiento
- no inflamabilidad

35 Métodos convencionales para dotar de carácter ignífugo a una máscara de soldadura es el uso de agentes ignifugantes halogenados. A ellos pertenecen, p. ej., resinas epoxídicas bromadas. Un agente ignifugante habitual utilizado para la dotación de un carácter ignífugo a resinas epoxídicas es el tetrabromobisfenol A. Este puede ser incorporado directamente en la resina epoxídica. En calidad de coadyuvante ignifugante adicional se utiliza, además, trióxido de antimonio.

40 Para máscaras de soldadura fotosensibles pueden emplearse en calidad de agente ignifugante, p. ej., metacrilatos con contenido en bromo tales como, p. ej., metacrilato de 2,4,6-tribromofenol, monometacrilato de tetrabromobisfenol A y dimetacrilato de tetrabromobisfenol A.

45 No obstante, los agentes ignifugantes bromados tienen el inconveniente de que perjudican a la flexibilidad. Además, algunos compuestos se encuentran bajo sospecha de formar durante la combustión dioxinas cancerígenas.

50 El trióxido de antimonio cataliza incluso la formación de dioxinas. Polvos de trióxido de antimonio pueden ser inhalados además, a través de las vías respiratorias. Ensayos con animales han demostrado inequívocamente que estos polvos son cancerígenos. Además, tanto la producción como también la eliminación están ligadas a riesgos de salud para los operarios. En la combustión de basura pueden acceder al medio ambiente a través de la chimenea polvos de trióxido de antimonio.

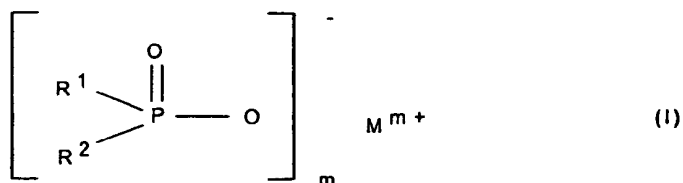
55 De manera correspondiente al requisito generalmente creciente de materiales no contaminantes y de fácil eliminación se buscan, por lo tanto, alternativas, ante todo a los agentes ignifugantes bromados. Estos deben estar exentos de bromo o bien exentos de halógeno con el fin de satisfacer este tipo de requisitos.

60 Como alternativa se examinaron también ésteres del ácido fosfórico. El efecto ignifugante es, sin embargo, muy escaso y, por lo tanto, se requieren cantidades relativamente grandes de éster de ácido fosfórico con el fin de alcanzar un efecto ignifugante. La elevada dosificación de ésteres del ácido fosfórico conduce de manera desventajosa a eflorescencias en la superficie de la película endurecida.

Otras alternativas mostraron malas solubilidades en los disolventes orgánicos habitualmente empleados o no eran estables en el ensayo de la olla a presión (PCT – siglas en inglés) (documento WO 2006/106892). Por lo tanto, existía la necesidad de mejorar las máscaras de soldadura ignifugadas, hasta ahora conocidas, en relación con sus propiedades.

5 Por lo tanto, misión de la presente invención es proporcionar una máscara de soldadura que, junto a una muy buena capacidad ignífuga y flexibilidad, presente también una elevada estabilidad frente al baño de soldadura y a la humedad, así como una estabilidad frente a la temperatura.

10 Por lo tanto, objeto de la presente invención es una formulación de resina ignifugante que contiene en cada caso al menos un componente ignifugante, un componente soluble en álcalis, un monómero polimerizable, un fotoiniciador y un componente epoxi, caracterizada porque en calidad de componente ignifugante contiene una sal de ácido fosfínico de la fórmula (I)



15 en donde

R¹, R² son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo;

20 M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonizada, y m significa 1 a 4.

Preferiblemente, R¹, R² son iguales o diferentes y significan, en cada caso independientemente uno de otro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

25 Preferiblemente en el caso de la sal de ácido fosfínico de la fórmula (I) se trata de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico.

30 Preferiblemente, la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico presenta un tamaño medio de partículas (d₅₀) de 0,1 a 100 µm, preferiblemente de 1 a 20 µm.

Preferiblemente, en el caso del componente soluble en álcalis se trata de un acrilato epoxi modificado.

35 Preferiblemente, en el caso de los monómeros polimerizables se trata de acrilatos polivalentes de alcoholes polivalentes.

Preferiblemente, en el caso de los alcoholes polivalentes se trata de pentaeritrita y/o dipentaeritrita.

40 Preferiblemente, en el caso del fotoiniciador se trata de alfa-aminoacetofenona.

Preferiblemente, en este caso se trata de (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano.

Preferiblemente, en el caso del compuesto epoxi se trata de una novolaca epoxidada.

45 Preferiblemente, la formulación de resina ignifugante contiene al menos
0,1 a 50% en peso de componente ignifugante,
0,1 a 65% en peso de componente soluble en álcalis,
0,1 a 65% en peso de monómero polimerizable,
0,1 a 15% en peso de fotoiniciador y
50 0,1 a 25% en peso de componente epoxi.

De manera particularmente preferida, la formulación de resina ignifugante contiene al menos
5 a 20% en peso de componente ignifugante,
30 a 40% en peso de componente soluble en álcalis,
55 5 a 10% en peso de monómero polimerizable,

4 a 5% en peso de fotoiniciador y
5 a 10% en peso de componente epoxi.

5 Preferiblemente, la formulación de resina ignifugante contiene, además, 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferida 1 a 20% en peso de al menos un componente ignifugante sinérgico, el cual se trata de melamina, derivados de melamina del ácido cianúrico, derivados de melamina del ácido isocianúrico, sales de melamina tales como fosfato de melamina, polifosfato de melamina o difosfato de melamina, dicianidamida o un compuesto de guanidina tal como carbonato de guanidina, fosfato de guanidina, sulfato de guanidina y/o de productos de condensación de etilen-urea y formaldehído o polifosfato de amonio; de compuestos oxigenados del silicio, tratándose en este caso del ácido ortosilícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos; o de hidróxido de aluminio.

La invención se refiere también al uso de la formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14 en o para la producción de revestimientos para la electrónica y electrotécnica.

15 La invención se refiere, en particular, también al uso de la formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14 en calidad de máscara de soldadura.

20 La invención se refiere, asimismo, a un procedimiento para la producción de máscaras de soldadura ignifugadas, caracterizado porque sobre un sustrato se aplica una fina capa de una máscara de soldadura mediante centrifugación, inmersión, revestimiento con rasqueta, proceso de colada en cortina, aplicación con pincel, pulverización o revestimiento con rodillo inverso, después se seca, se ilumina, se revela con una disolución alcalina y, seguidamente, se continúa endureciendo térmicamente.

25 Preferiblemente, en el caso del sustrato se trata de una placa conductora rígida o flexible.

Preferiblemente, en el caso de las placas conductoras flexibles se trata de láminas de material sintético no forradas o forradas de cobre a base de poliéster, poliimida, resina epoxídica reforzada con fibras de aramida o polímero de cristal líquido (LCP – siglas en inglés).

30 Preferiblemente, el espesor de capa de la máscara de soldadura asciende a 0,1 – 50 μm .

35 Sales de ácidos fosfónicos en combinación con una serie de compuestos de acción sinérgica se han manifestado como agentes ignifugantes eficaces, entre otros, para resinas epoxídicas (documento EP-A-1 024 168). Aquí, una resina epoxídica a base de bisfenol A y epíclorhidrina fue modificada mediante la adición de trihidrato de aluminio y dietilfosfinato de aluminio, de modo que pudo alcanzarse una clasificación UL 94 V0.

40 Máscaras de soldadura ignifugadas con la sal de ácido fosfónico tienen una muy buena estabilidad frente al baño de soldadura, se adhieren bien sobre todas las bases habituales en la industria de placas conductoras, en particular sobre cobre, plomo/estaño, aleaciones de estaño-plata-cobre, así como sobre placas conductoras ligadas con resinas epoxídica y fenólica. Además de ello, las máscaras de soldadura tienen una elevada flexibilidad, con lo que son también adecuadas para su aplicación en una placa conductora flexible.

Preferiblemente, M significa aluminio, calcio, titanio, zinc, estaño o zirconio.

45 Sales del ácido dialquilfosfónico preferidas para la formulación de resina ignifugante de acuerdo con la invención son tris-dietilfosfinato de aluminio, tris-metiletilfosfinato de aluminio, bis-dietilfosfinato de titanilo, tetraquisdietil-fosfinato de titanio, bis-metiletilfosfinato de titanilo, tetraquismetiletilfosfinato de titanio, bis-dietilfosfinato de zinc, bis-metiletilfosfinato de zinc y mezclas de los mismos.

50 Preferiblemente, para la formulación de resina ignifugante de acuerdo con la invención se emplea una sal de ácido dialquilfosfónico con un tamaño medio de partículas (d_{50}) de 0,1 a 100 μm , de manera particularmente preferida de 1 a 20 μm .

55 Preferiblemente, se emplea una sal del ácido dialquilfosfónico con una forma de partícula exclusivamente esférica, en donde la sal de ácido dialquilfosfónico no contiene, en la medida de lo posible, partículas en forma de agujas.

La sal de ácido dialquilfosfónico puede emplearse preferiblemente en combinación con otros agentes ignifugantes exentos de halógeno para la formulación de resina ignifugante de acuerdo con la invención.

60 Preferiblemente, combinaciones ignifugantes de este tipo contiene 0,1 a 20% en peso de al menos una sal del ácido dialquilfosfónico de la fórmula (I) y 0,1 a 30% en peso de un componente ignifugante sinérgico.

De manera particularmente preferida, las combinaciones ignifugantes contienen 1 a 10% en peso de al menos de una sal de ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I) y 1 a 20% en peso de un componente ignifugante sinérgico.

5 Preferiblemente, en el caso del componente ignifugante sinérgico se trata de un compuesto oxigenado del silicio, de compuestos de magnesio, de compuestos de zinc o de aluminio.

10 Preferiblemente, en el caso de los compuestos oxigenados del silicio se trata de sales y ésteres del ácido ortosilícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos, de polvo de vidrio, de vidrio-material cerámico o de material cerámico.

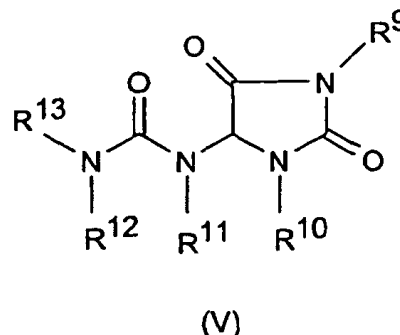
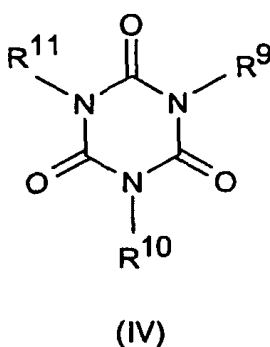
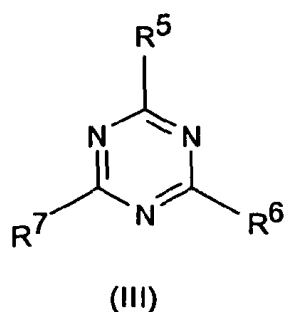
Preferiblemente, en el caso de los compuestos de magnesio se trata de hidróxido de magnesio, hidrotalcitas, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio-calcio.

15 Preferiblemente, en el caso de los compuestos zinc se trata de óxido, estannato, hidroxi-estannato, fosfato, borato o sulfuros de zinc.

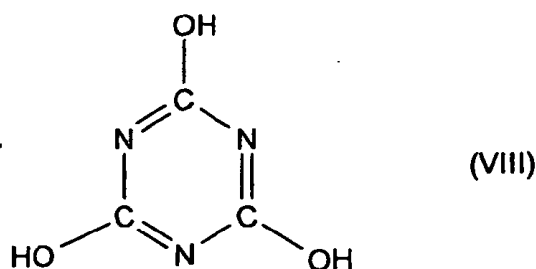
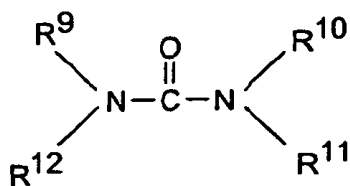
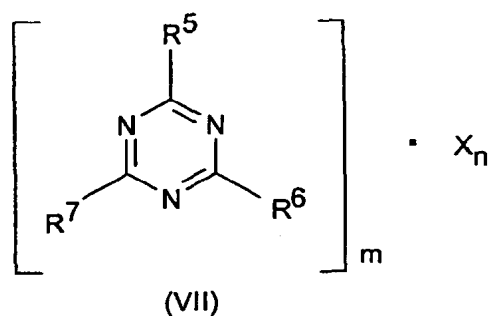
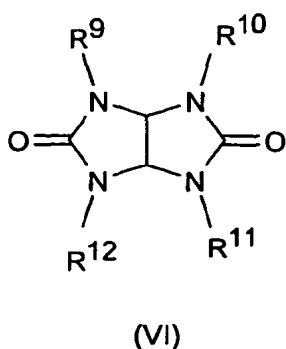
Preferiblemente, en el caso de los compuestos de aluminio se trata de hidróxido o fosfato de aluminio.

20 Preferiblemente, en el caso del componente ignifugante sinérgico se trata de compuestos oxigenados y/o compuestos de fósforo-nitrógeno.

Preferiblemente, en el caso de los compuestos nitrogenados se trata de aquellos de las fórmulas (III) a (VIII) o mezclas de los mismos



25



en donde significan

R⁵ a R⁷ hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo o alquilocicloalquilo C₅-C₁₆, posiblemente sustituidos con una función

hidroxi o una función hidroxi-alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₈, alcoxi, acilo, aciloxi C₁-C₈, arilo o arilaquilo C₆-C₁₂, -OR⁸ y -N(R⁸)R⁹, así como N-alicíclico o N-aromático,
 R⁸ hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo o alquilcicloalquilo C₅-C₁₆, posiblemente sustituidos con una función hidroxi o una función hidroxi-alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₈, alcoxi, acilo, aciloxi C₁-C₈ o arilo o arilaquilo C₆-C₁₂,
 5 R⁹ a R¹³ los mismos grupos que R⁸ así como -O-R⁸,
 m y n, independientemente uno de otro, 1, 2, 3 ó 4,
 X ácidos que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III);
 o de ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos.

Preferiblemente, en el caso del compuesto nitrogenado o del compuesto de fósforo y nitrógeno se trata de melamina, derivados de melamina del ácido cianúrico, derivados de melamina del ácido isocianúrico, sales de melamina tales como fosfato de melamina o difosfato de melamina, polifosfato de melamina, dicianidamida, alantoina, glucorilo o un compuesto de guanidina tal como carbonato de guanidina, fosfato de guanidina, sulfato de guanidina, benzoguanamina y/o de productos de condensación de etilen-urea y formaldehído y/o de polifosfato y/o de carbodiimidas.

Adicionalmente a los arriba mencionados, también pueden emplearse como componente nitrogenado o de fósforo-nitrógeno ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos tal como se describe en el documento EP-A-0 584 567, y fosfatos nitrogenados de las fórmulas (NH₄)_y H_{3-y} PO₄ o bien (NH₄ PO₃)_z, en donde y puede adoptar valores numéricos de 1 a 3 y z es un número entero arbitrario (por ejemplo 1 a 10.000), típicamente también representado como valor medio de una distribución de la longitud de cadena.

En el caso del compuesto soluble en álcalis, utilizado para la formulación de resina ignífuga de acuerdo con la invención, se trata preferiblemente de un polímero con un peso molecular entre 10.000 y 500.000 y un índice de acidez entre 100 y 300 mg de KOH/g. Son adecuados, en particular, polímeros acrílicos con funciones ácido carboxílico libres (copolímeros) que se pueden obtener mediante copolimerización de un ácido carboxílico insaturado tal como, p. ej., ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico y ácido maleico con uno o varios ésteres, p. ej. del ácido metacrílico tal como, p. ej., metilacrilato de metilo, metilmetacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo o componentes vinílicos tales como, p. ej., estireno, metilestireno, viniltolueno o compuestos de poliolefina tales como butadieno, isopreno, cloropreno, así como compuestos tales como acetato de vinilo o metacrilonitrilo.

Ejemplos de copolímeros son copolímeros a base de acrilatos y metacrilatos tales como ácido acrílico o ácido metacrílico y estireno, o estirenos sustituidos, resinas fenólicas tales como, p. ej., novolacas, polihidroxiestireno y copolímeros de hidroxiestireno con acrilatos de alquilo, ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Copolímeros preferidos son copolímeros de metacrilato de metilo/ácido metacrílico, copolímeros de metacrilato de bencilo/ácido metacrílico, copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, copolímeros de metacrilato de bencilo/ácido metacrílico/metacrilato de hidroxietilo, copolímeros de metacrilato de metilo/metacrilato de butilo/ácido metacrílico/estireno y copolímeros de metacrilato de metilo/metacrilato de bencilo/ácido metacrílico/metacrilato de hidroxifenilo.

Adecuados de manera preferida para el componente soluble en álcalis son también polímeros u oligómeros que presentan al menos dos enlaces etilénicos insaturados, así como al menos una función carboxilo en la estructura de la molécula. Compuestos de este tipo se preparan, p. ej., mediante reacción de anhídrido de ácido saturado o insaturado que contiene más de un átomo de hidrógeno reactivo, con un producto de reacción a base de un componente epoxi y un ácido monocarboxílico insaturado (p. ej., EB[®] 9696 de UCB Chemicals; KAYARAD[®] TCR 1025 de Nippon Kayaku Co., LTD; NK[®] OLIGO EA-6340, EA-7440 de Shin-Nakamura Chemical Co., LTD).

Monómeros polimerizables adecuados son también monómeros de vinilo fotopolimerizables, acrilatos de hidroxilaquilo tales como, p. ej., acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, monoacrilatos o diacrilatos de glicoles tales como, p. ej., etilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, acrilamidas tales como, p. ej., N,N-dimetilacrilamida, acrilatos polivalentes de alcoholes polivalentes o aductos de óxido de etileno/óxido de propileno tales como p. ej., hexanodiol, trimetilolpropano, pentaritrina, dipentaeritrina, isocianurato de tris-hidroxietilo, fenoxiacrilatos, diacrilatos de bisfenol A, acrilatos de glicidiléteres tales como gliceroldiglicidiléter y acrilatos de melamina.

El componente polimerizable puede también emplearse como mezcla con un componente no polimerizable y formador de película. Este componente formador de película es un polímero que seca físicamente o una disolución del polímero en un disolvente orgánico, por ejemplo nitrocelulosa o aceto-butirato de celulosa. Sin embargo, éstos

pueden ser también resinas química o térmicamente endurecibles tales como, p. ej., poli-isocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina así como poliimida. El uso conjunto de resinas térmicamente endurecibles es de importancia para el uso en los denominados sistemas híbridos que son fotopolimerizadas en una primera etapa y que son reticuladas en una segunda etapa mediante un tratamiento posterior térmico.

En las formulaciones de resina de acuerdo con la invención, en calidad de fotoiniciador pueden emplearse todos los tipos de fotoiniciadores que formen radicales libres durante la correspondiente irradiación. En calidad de fotoiniciador entran en consideración, por ejemplo, benzoinalquiléteres, benzofenonas, bencilcetales, 4-aróil-1,3-dioxolanos, dialcoxiacetofenonas, alfa-hidroxi- o alfa-amino-acetofenonas tales como, p. ej., (4-metilbencilo)-1-metil-1-morfolinoetano, alfa-hidroxicicloalquilfenilcetonas, mono- o bis-acilfosfinóxidos o mezclas de los mismos.

En el caso del componente epoxi se trata preferiblemente de una resina epoxídica líquida o sólida. Una resina epoxídica líquida se utiliza preferiblemente cuando se requiera una elevada estabilidad en la metalización. Por el contrario, para una mejor estabilidad frente al agua se prefiere una resina epoxídica que presente un gran número de grupos metilo o anillos de benceno.

Resinas epoxídicas preferidas son resinas del tipo bisfenol S tales como, p. ej., BPS[®]-200 de Nippon Kayaku Co., Ltd, EPX[®] -30 de ACR Co., Epiculon[®] EXA-1514 de Dainippon Ink & Chemicals Inc, o resinas de bisfenol A tales como Epiclon[®] N-3050, N-7050, N-9050 de Dainippon Ink & Chemicals., XAC[®] 5005, GT[®] 7004, 6484T, 6099 de Huntsman; resinas de bisfenol F tales como, p. ej., YDF[®] 2004, YDF[®] 2007 de Tohto Kasei Co., resinas epoxídicas heterocíclicas tales como, p. ej., TEPIK[®] de Nissan Chemical Industries, Ltd, Araldite[®] PT 810 de Huntsman, novolacas epoxidadas tales como EPPN[®] 201, EOCN[®] 103, EOCN[®] 1020, EOCN[®] 1025, preparadas por Nippon Kayaku Co., Ltd, , ECN[®] 278, ECN[®] 292 y ECN[®] 299 de Asahi Chemical Industry Co., Ltd., GY[®] 1180, ECN[®] 1273 y ECN[®] 1299 de CIBA GEIGY AG, YDCN[®] 220L, YDCN[®] 220HH, YDCN[®] 702, YDCN[®] 704, YDPN[®] 601 e YPDN[®] 602 de Tohto Kasei Co., Epiclon[®] 673, N[®] 680, N[®] 695, N[®] 770 y N[®] 775, fabricadas por Dainippon Ink & Chemicals Inc., resinas epoxídicas amino-funcionales tales como, p. ej., YH[®] 1402 y ST[®] 110 de Tohto Kasei Co., YL[®] 931 e YL[®] 933 de Yuka Shell Co., resinas epoxídicas modificadas con caucho tales como Epiclon[®] TSR-601 de Dainippon Ink & Chemicals Inc., EPX[®] 84-2 y EPX[®] 4061 de Asahi Denka Kogyo K.K., resinas epoxídicas modificadas con silicona tales como, p. ej., [®]-1359 de Asahi Denka Kogyo K.K. y otras resinas epoxídicas.

Para la aceleración de la fotopolimerización pueden añadirse aminas tales como, p. ej., trietanolamina, N-metildietanolamina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico o cetona de Michler. La acción de las aminas puede ser reforzada mediante la adición de cetonas aromáticas del tipo de la benzofenona. En calidad de aminas utilizables como captadores de oxígeno son, por ejemplo, N,N-dialquilanilinas sustituidas tal como se describen en el documento EP-A-0 339 841.

Una aceleración de la fotopolimerización puede suceder, adicionalmente, mediante la adición de fotosensibilizadores que desplazan o amplían la sensibilidad espectral. Éstos son, en particular, compuestos de carbonilo aromáticos tales como, p. ej., derivados de benzofenona, tioxantona, antraquinona y 3-acilcumarina así como 3-(aróil-metilen)-tiazolinas, pero también colorantes de eosina, rodamina y eritrosina.

Las formulaciones de resina de acuerdo con la invención pueden emplearse, en función de la finalidad de aplicación planeada y en función de la formulación, exentas de disolventes, pero también pueden contener disolventes habituales.

Disolventes adecuados que pueden emplearse solos o en mezclas son, p. ej.: cetonas tales como acetona, dimetilcetona, dietilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, ciclopentanona, cicloheptanona, isoforona, metoxihexanona, acetnilacetona, acetofenona, bencilcetona, 3,3,5-trimetilciclohexanona, óxido de mesitilo; alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol furfúrico, alcohol tetrahidrofurfúrico, alcohol bencílico, glicoles monoalquilados tales como metilglicol, etilglicol, trietilenglicol-monoetil- o -monobutil-éter, glicoles tales como etilen-, propilen- o butilen-glicol y sus oligómeros tales como trietilenglicol; hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como pentano, hexano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno o xileno, éteres tales como dietiléter, dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldimetiléter, ésteres del ácido carboxílico tales como acetato de metilo, etilo, propilo, butilo e isopropilo, así como de fenilo, éster metílico del ácido propiónico, éster butílico del ácido glicólico, mono- o di-acetato de etilglicol, acetato de ácido de metil- o etil-glicol; lactonas tales como butiro-valerolactona, amidas de ácido tales como dimetil-formamida, dimetil-acetamida, triamida del ácido hexametilfosfórico; sulfonas tales como, p. ej., dimetilsulfona, dibutilsulfona o tetrametilsulfona, mezclas de sustancias de hidrocarburos tales como, p. ej., éter de petróleo, disolvente nafta o nafta hidratado.

Adicionalmente, las formulaciones de resina de acuerdo con la invención pueden contener cargas. Las cargas

empleadas deben ser finamente divididas, es decir, el tamaño de partículas de la carga debe ser menor que la distancia de conductores en circuitos impresos. El tamaño medio de partículas puede ascender a 0,01 hasta 10 μm , preferiblemente a 0,01 hasta 5 μm . Son particularmente preferidas cargas micronizadas con un tamaño medio de partículas de 0,01 a 1,5 μm .

5 Cargas adecuadas son dióxido de silicio coloidal hidrofobizado, microtalco, micro-mica, caolín, óxidos de aluminio, silicato de magnesio, hidróxido de aluminio, silicato de calcio, silicato de aluminio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, silicato de zirconio, harina de porcelana, trióxido de antimonio, dióxido de titanio, titanato de bario o sulfato de bario, o mezclas de las cargas mencionadas.

10 Las cargas están provistas ventajosamente de un inductor de la adherencia con el fin de conseguir una buena adherencia entre la matriz del polímero y la carga. Inductores de la adherencia habituales son, p. ej., trialcoxisilanos que contienen grupos funcionales tales como, p. ej., -OH, -NH₂, grupos epóxido o vinilo. Ejemplos son trialcoxisilglicidoxi- o -aminopropano y trialcoxivinil- o -alilsilano. El grupo alcoxi puede contener 1 a 12 átomos de C y puede ser, p. ej., metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo o dodecilo.

15 Otros aditivos habituales son – en función de la finalidad de uso – abrillantadores ópticos, pigmentos, colorantes, agentes humectantes o coadyuvantes de igualación. Para el endurecimiento de revestimientos gruesos y pigmentados se adecua la adición de microesferas de vidrio o fibras de vidrio pulverizadas tales como se describen, p. ej., en el documento US-A-5 013 768.

20 Es particularmente conveniente la adición de agentes anti-deposición para aumentar la estabilidad al almacenamiento de la formulación de resina ignifugada de acuerdo con la invención y para conservar la capacidad de tratamiento. Con ello, se evita que se depositen los materiales de carga, incluido el agente ignifugante y, por lo tanto, que se tengan que distribuir uniformemente de nuevo antes del tratamiento. El agente anti-deposición puede 25 añadirse en cantidades de 0,09 a 4% en peso, referido al contenido total del material de carga en la formulación. Ejemplos de agentes anti-deposición de este tipo son ácido silícico muy disperso, montmorillonita, bentona o xonolita.

30 La formulación de resina ignifugada de acuerdo con la invención se prepara con procedimientos en sí habituales, mediante mezcladura de los componentes, preferiblemente aplicando elevadas fuerzas de cizalla. Se ha manifestado ventajoso dispersar al agente ignifugante y, eventualmente, otros materiales de carga primeramente en un medio adecuado, p. ej. en un disolvente. Se prefieren cetonas tales como, p. ej., acetona o metiletilcetona, pero también mezclas de sustancias de hidrocarburos tales como, p. ej., nafta o éter de petróleo.

35 La adición de un inductor de la adherencia puede ser eventualmente de ayuda. Las pastas, así generadas, evitan un tiempo de dispersión demasiado prolongado y, a menudo, nocivo para las sustancias fotosensibles. Pastas de este tipo pueden prepararse, por ejemplo, en molinos de bolas, molino de cilindros o disolvedores de alta velocidad.

40 La formulación de resina ignifugada de acuerdo con la invención puede aplicarse uniformemente sobre un sustrato por medio de procedimientos de revestimiento conocidos, p. ej. mediante centrifugación, inmersión, revestimiento con rasqueta, procedimiento de colada en cortina, aplicación mediante pincel, rociado, especialmente mediante rociado electrostático y revestimiento con rodillo inverso. También es posible aplicar la capa fotosensible sobre un soporte temporal y flexible y luego revestir el sustrato definitivo mediante transferencia de la capa a través de laminación, p. ej. una placa conductora revestida de cobre.

45 La cantidad de aplicación (espesor de la capa) y el tipo de sustrato (soporte de capa) dependen del sector de aplicación deseado. El intervalo de espesores de capa comprende, por lo general, valores de aprox. 0,1 μm hasta más de 50 μm .

50 Preferiblemente, en el caso de las placas conductoras flexibles (sustrato) se trata de láminas de material sintético no forradas o forradas con cobre a base de poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(naftalato de etileno).

55 Después del revestimiento del sustrato, particularmente circuitos impresos, el disolvente se retira bajo calentamiento para generar capas exentas de adherencia para el tratamiento ulterior en estufas, preferiblemente a 80-90°C.

60 El sustrato revestido se ilumina entonces. La expresión iluminación “de acuerdo con la imagen” incluye en este caso tanto la iluminación a través de una fotomáscara que contiene un modelo predeterminado, por ejemplo una diapositiva, la iluminación a través de un rayo láser que es movido, por ejemplo controlado por ordenador, por encima de la superficie del sustrato revestido y, de este modo, crea una imagen, así como la irradiación con rayos de electrones controlados por ordenador.

- Después de la iluminación de acuerdo con la imagen del material y antes del revelado puede ser ventajoso llevar a cabo durante un corto tiempo un tratamiento térmico. En este caso, solamente se endurecen térmicamente las partes iluminadas. Las temperaturas aplicadas se encuentran preferiblemente en 50-150°C, de manera particularmente preferida en 80-130°C; el tiempo durante el cual se realiza el tratamiento térmico se encuentra, por norma general, entre 0,25 y 100 minutos.
- Después de la iluminación y, eventualmente, del tratamiento térmico, los lugares no iluminados del barniz protector se retiran de manera en si conocida con un revelador.
- La formulación de resina ignifugada de acuerdo con la invención se puede revelar de manera acuosa-alcalina. Disoluciones de reveladores acuosas-alcalinas adecuadas son, en particular, disoluciones acuosas de hidróxidos de tetraalquilamonio o de silicatos, fosfatos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos. A estas disoluciones pueden añadirse eventualmente además pequeñas cantidades de agentes humectantes y/o disolventes orgánicos. Disolventes orgánicos típicos que pueden añadirse en pequeñas cantidades a los líquidos del revelador son, por ejemplo, ciclohexanona, 2-etoxietanol, tolueno, acetona, así como mezclas de disolventes de este tipo.
- Después, el barniz protector puede endurecerse de nuevo a temperaturas elevadas. Se prefiere una temperatura de > 150°C.
- Los circuitos impresos o bien flexibles obtenidos a continuación presentan una capa protectora que contiene la formulación de resina ignifugada de acuerdo con la invención que cumple los requisitos establecidos a la misma. Las propiedades eléctricas no se reducen y la estabilidad sobre el baño de soldadura se ha mejorado considerablemente, de modo que son incluso posibles más ciclos sobre el baño de soldadura.
- Las propiedades físicas de los productos de los ejemplos que siguen se determinaron de la siguiente manera. Los resultados obtenidos están recogidos en la Tabla 1.
- Inflamabilidad**
- Para la producción de las muestras se aplicó mediante serigrafía la máscara de soldadura primeramente por una cara sobre una película de poliimida de 25 µm de espesor, de 200 mm x 50 mm (CAPTON™ 100 H, Toray-DuPont Co. Ltd.). Después del secado a 70°C se aplicó de la misma manera sobre la cara opuesta de la película de poliimida la máscara de soldadura. Después se iluminó cubriéndola de manera habitual mediante un modelo fotográfico, se reveló y se endureció térmicamente.
- Antes del ensayo, la muestra se acondicionó a 23°C y a una humedad relativa del aire de 50% durante 48 h. El ensayo de combustión se llevó a cabo de manera correspondiente a UL 94 – VTM según Underwriters Laboratories Inc. EE.UU. (UL).
- Pegajosidad**
- Después de la aplicación de la máscara de soldadura sobre un sustrato y del subsiguiente secado a 70°C, la muestra se enfrió hasta la temperatura ambiente y, después de percibir con el dedo la pegajosidad de la superficie del barniz, se enjuició según la siguiente escala:
- A: exenta de pegajosidad
B: ligeramente pegajosa
C: pegajosa
- Escala de grises/fotosensibilidad**
- Para la determinación de la escala de grises se colocó sobre la máscara de soldadura una tira de película que se volvía cada vez más opaca en varios niveles (cuña de Stouffer de 21 niveles). Después del proceso de revelado, se valoró el nivel que todavía podía separarse por lavado. Cuando mayor era la escala de grises, más alta es la fotosensibilidad.
- Flexibilidad**
- Una película de poliimida revestida con la máscara de soldadura ignifugada se plegó en 180° a una presión de 0,5 MPa durante 1 segundo. La máscara de soldadura estaba en este caso dirigida hacia el exterior. A continuación, la muestra se investigó bajo el microscopio electrónico en cuanto a rajaduras en la máscara de soldadura:

A: ninguna raja en la máscara de soldadura endurecida
C: rajadas en la máscara de soldadura

Estabilidad frente al baño de soldadura

- 5 Para la simulación del proceso de soldadura, la máscara de soldadura se revistió con un fundente (H-10F) después de la aplicación sobre la película de poliimida forrada con cobre. Luego, la muestra se colocó durante 5 segundos flotando sobre un baño de soldadura a una temperatura de 260°C. Este ciclo se repitió y antes de cada repetición se examinaron visualmente las modificaciones de la máscara de soldadura tales como, p. ej., la formación de ampollas. Se anotó el número máximo de ciclos sin variación.

PCT (ensayo de la olla a presión)

- 15 Con ayuda del ensayo de la olla a presión se puede examinar en general la unión entre la máscara de soldadura y el sustrato. Para ello, de manera correspondiente a IPC-TM-650 2.6.16 se colocaron probetas de la película de poliimida forrada con cobre y revestida con máscara de soldadura ignífuga en un autoclave que previamente había sido cargado con una determinada cantidad de agua. El agua fue llevada a continuación hasta la temperatura de ebullición, con lo que se constituyó una sobrepresión (0,2 MPa) en el autoclave. Después del almacenamiento durante 96 h bajo estas condiciones, se retiraron las probetas y se acondicionaron durante 10 min a la temperatura ambiente. A continuación, las muestras se sumergieron en un baño de soldadura con una temperatura del baño de soldadura de 288°C durante 20 segundos. Luego, las muestras se examinaron ópticamente en cuanto a desestratificaciones, eflorescencias y decoloraciones.

A: ninguna desestratificación, decoloración ni eflorescencia

B: desestratificaciones, decoloraciones o eflorescencias individuales

- 25 C: desestratificaciones, decoloraciones y eflorescencias intensas

Para las investigaciones se utilizó una formulación de resina fotosensible.

- 30 Los componentes de la máscara individuales se mezclaron entre sí y, a continuación, se aplicaron sobre un sustrato. Si no se utilizó ninguna máscara de soldadura de película seca, el disolvente se retiró primero mediante secado a altas temperaturas. Después, el sustrato revestido se iluminó eventualmente mediante una máscara de la imagen y, a continuación, mediante eliminación de las zonas no endurecidas se reveló mediante lavado con una disolución alcalina, acuosa. La capa protectora obtenida se endureció térmicamente luego mediante iniciación de la reticulación entre el ácido carboxílico y el componente epoxi.

- 35 La invención se explica mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

- 40 Una máscara de soldadura se preparó mediante la mezcla de los siguientes componentes:

40% en peso de EA[®] 6340 (acrilato epoxi (tipo novolaca) con grupos ácido carboxílico, Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd)

5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)

10% en peso de Epíclon[®] N-695 (cresol-novolaca, Daiippon Ink & Chemicals Inc.)

- 45 4% en peso de IRGACURE[®] 907 (iniciador de la fotopolimerización, Ciba Geigy Corp.)

0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S (iniciador de la fotopolimerización, Nippon, Kayaku, Co., Ltd)

5% en peso de Aerosil[®] 380 (dióxido de silicio, Degussa)

17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)

15% en peso de sal de aluminio del ácido dietilfosfónico

- 50 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R (azul de ftalocianina, Clariant Produkte Deutschland GmbH)

1% en peso de SWASOL[®] 1500 (mezcla de disolventes aromáticos, Cosmo Oil Co., Ltd.)

1% en peso de MODAFLOW[®] (aditivo de igualación, MONSANTO COMPANY)

1% en peso de Curezol[®] VT (2,4-diamino-6-vinil-s-triazina, Shikoku Chemicals, Corp.)

- 55 Mediante mezcla múltiple en un molino de tres cilindros se preparó una mezcla correspondiente a la composición en cada caso recogida. A continuación, la mezcla se aplicó mediante serigrafía sobre un sustrato y se secó durante 30 minutos a 70°C. Como sustrato se utilizó

a) una película de poliimida forrada con cobre por una cara (UPISEL[™] N, Ube Kosan Co., Ltd, espesor: 25 µm) o

b) una película de poliimida no forrada de 25 µm de espesor (CAPTONE[™] 100 H, Toray-DuPont Co., Ltd.).

- 60 Después de la aplicación sobre el sustrato, la máscara de soldadura se iluminó a través de un modelo fotográfico con

una lámpara UV (energía de iluminación: 500 mJ/cm², máximo de emisión 365 nm). Las zonas no iluminadas se retiraron a continuación con una disolución acuosa de carbonato de sodio al 1%. La máscara de soldadura propiamente dicha se continuó térmicamente endureciendo luego de nuevo durante 60 min a 150°C.

5 Ejemplo 2

Análogamente al Ejemplo 1 se preparó y examinó la siguiente máscara de soldadura. La sal de aluminio del ácido dietilfosfínico se reemplazó por una mezcla ignifugante a base de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico e hidróxido de aluminio:

- 10 30% en peso de EA[®] 6340
- 5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)
- 10% en peso de Epiclon[®] N-695
- 4% en peso de IRGACURE[®] 907
- 0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S
- 15 5% en peso de Aerosil[®] 380
- 17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)
- 10% en peso de sal de aluminio del ácido dietilfosfínico
- 15% en peso de hidróxido de aluminio (HIGILITE[®] H43M, Showa Denko K.K.)
- 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R
- 20 1% en peso de SWASOL[®] 1500
- 1% en peso de MODAFLOW[®]
- 1% en peso de Curezol[®] VT

25 Ejemplo 3

Análogamente al Ejemplo 1 se preparó y examinó la siguiente máscara de soldadura. La sal de aluminio del ácido dietilfosfínico se reemplazó por una mezcla ignifugante a base de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico y melanina:

- 30 40% en peso de EA[®] 6340
- 5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)
- 10% en peso de Epiclon[®] N-695
- 4% en peso de IRGACURE[®] 907
- 0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S
- 5% en peso de Aerosil[®] 380
- 35 17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)
- 10% en peso de sal de aluminio del ácido dietilfosfínico
- 5% en peso de melamina (Melamine[®] Grade 003, DSM, NL)
- 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R
- 1% en peso de SWASOL[®] 1500
- 40 1% en peso de MODAFLOW[®]
- 1% en peso de Curezol[®] VT

Ejemplo 4

Análogamente al Ejemplo 1 se preparó y examinó la siguiente máscara de soldadura. La sal de aluminio del ácido dietilfosfínico se reemplazó por una mezcla ignifugante a base de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico y cianurato de melamina:

- 45 30% en peso de EA[®] 6340
- 5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)
- 50 10% en peso de Epiclon[®] N-695
- 4% en peso de IRGACURE[®] 907
- 0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S
- 5% en peso de Aerosil[®] 380
- 17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)
- 55 10% en peso de sal de aluminio del ácido dietilfosfínico
- 10% en peso de cianurato de melamina (DSM, NL)
- 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R
- 1% en peso de SWASOL[®] 1500
- 1% en peso de MODAFLOW[®]
- 60 1% en peso de Curezol[®] VT

Ejemplo 5

Análogamente al Ejemplo 1 se preparó y examinó la siguiente máscara de soldadura. La sal de aluminio del ácido dietilfosfínico se reemplazó por una mezcla ignifugante a base de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico y fosfato de melanina:

- 5 30% en peso de EA[®] 6340
- 5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)
- 10% en peso de Epíclon[®] N-695
- 4% en peso de IRGACURE[®] 907
- 10 0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S
- 5% en peso de Aerosil[®] 380
- 17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)
- 10% en peso de sal de aluminio del ácido dietilfosfínico
- 10% en peso de fosfato de melamina (DSM, NL)
- 15 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R
- 1% en peso de SWASOL[®] 1500
- 1% en peso de MODAFLOW[®]
- 1% en peso de Curezol[®] VT

20 Ejemplo 6

Análogamente al Ejemplo 1 se preparó y examinó la siguiente máscara de soldadura. La sal de aluminio del ácido dietilfosfínico se reemplazó por una mezcla ignifugante a base de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico y melanina, así como borato de zinc:

- 25 30% en peso de EA[®] 6340
- 5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)
- 10% en peso de Epíclon[®] N-695
- 4% en peso de IRGACURE[®] 907
- 0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S
- 30 5% en peso de Aerosil[®] 380
- 17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)
- 7% en peso de sal de aluminio del ácido dietilfosfínico
- 10% en peso de fosfato de melamina (DSM, NL)
- 3% en peso de borato de zinc (Firebrake[®] ZB, US Borax & Chemical Corporation, EE.UU.)
- 35 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R
- 1% en peso de SWASOL[®] 1500
- 1% en peso de MODAFLOW[®]
- 1% en peso de Curezol[®] VT

40 Ejemplo Comparativo 1

Análogamente al Ejemplo 1 se preparó y examinó la siguiente máscara de soldadura. En lugar de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico se utilizó un éster de ácido fosfórico usual en el comercio en calidad de agente ignifugante:

- 45 40% en peso de EA[®] 6340
- 5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)
- 10% en peso de Epíclon[®] N-695
- 4% en peso de IRGACURE[®] 907
- 0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S
- 5% en peso de Aerosil[®] 380
- 50 17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)
- 15% en peso de PX[®] 200 (éster de ácido fosfórico aromático, Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.)
- 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R
- 1% en peso de SWASOL[®] 1500
- 1% en peso de MODAFLOW[®]
- 55 1% en peso de Curezol[®] VT

Ejemplo comparativo 2

- 60 Análogamente al Ejemplo 1 se preparó y examinó la siguiente máscara de soldadura para la comparación. En lugar de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico se utilizó una resina epoxídica bromada usual en el comercio en calidad de agente ignifugante:

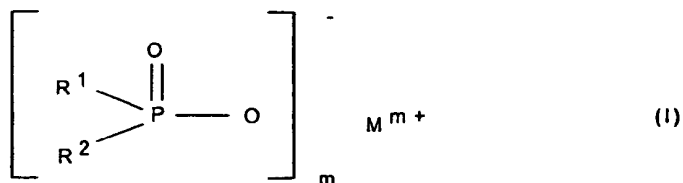
- 40% en peso de EA[®] 6340
 5% en peso de hexaacrilato de dipentaeritritol (Aldrich Chemical Co.)
 10% en peso de Epíclon[®] N-695
 4% en peso de IRGACURE[®] 907
 5 0,5% en peso de KAYACURE[®] DETX-S
 5% en peso de Aerosil[®] 380
 17% en peso de sulfato de bario (Sachtleben Bergbau GmbH)
 20% en peso de EPIKOTE[®] 5051 (resina epoxídica bromada, Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)
 0,5% en peso de Hostaperm[®] Blue A4R
 10 1% en peso de SWASOL[®] 1500
 1% en peso de MODAFLOW[®]
 1% en peso de Curezol[®] VT
- 15 La máscara de soldadura producida con la formulación de resina de acuerdo con la invención tiene una extraordinaria flexibilidad, una buena adherencia y propiedades de aislamiento, así como un muy buen poder ignífugante, una excelente estabilidad frente al baño de soldadura, estabilidad frente a la humedad y estabilidad a la temperatura (Tabla 1). Las formulaciones de resina ignífugas pueden utilizarse como barniz protector tanto para placas conductoras rígidas como también flexibles.
- 20 En particular, la máscara de soldadura producida con la formulación de resina de acuerdo con la invención y, con ello, modificada con la sal de aluminio del ácido dietilfosfónico para placas conductoras rígidas y flexibles es reticulable mediante irradiación. La máscara de soldadura ignífuga, producida con la formulación de resina de acuerdo con la invención, muestra una muy buena estabilidad frente al baño de soldadura. Por el contrario, no se observaron eflorescencias, decoloraciones ni desestratificaciones. El grado de reticulación y la adherencia de la
- 25 máscara de soldadura ignífuga, producida con la formulación de resina de acuerdo con la invención, es muy buena sobre todos los fondos habituales en la industria de las placas conductoras, en particular sobre cobre, plomo/estaño así como resina epoxídica y poliimida. La máscara de soldadura producida con la formulación de resina de acuerdo con la invención y modificada con ello con la sal de aluminio del ácido dietilfosfónico puede revelarse fácilmente después de la iluminación y, ante todo, de forma no contaminante con disoluciones alcalinas acuosas. La máscara
- 30 de soldadura endurecida no es frágil, sino que muestra una excelente flexibilidad, lo cual es de gran interés, en particular para la aplicación en una placa conductora flexible.
- La máscara de soldadura producida con la formulación de resina de acuerdo con la invención y modificada con ello con la sal de aluminio del ácido dietilfosfónico está exenta de halógeno y muestra un comportamiento extraordinario
- 35 frente a la combustión. Ya con una dosificación relativamente baja se alcanza una clasificación VTM-O según UL-94.

Tabla 1: Propiedades físicas

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Espesor de capa (μm)	25	25	25	25	25	25	25	25
Inflamabilidad (UL 94)	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-1	VTM-0
Pegajosidad	A	A	A	A	A	B	C	C
Escala de grises/fotosensibilidad	8	8	8	8	8	7	7	8
Flexibilidad	A	A	A	A	A	A	A	C
Estabilidad frente al baño de soldadura	4	3	3	3	3	3	2	4
PCT	A	A	A	A	B	A	C	C

REIVINDICACIONES

1.- Formulación de resina ignifugante que contiene en cada caso al menos un componente ignifugante, un componente soluble en álcalis, un monómero polimerizable, un fotoiniciador y un componente epoxi, caracterizada porque en calidad de componente ignifugante contiene una sal de ácido fosfínico de la fórmula (I)



en donde

R¹, R² son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo;

M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonizada, y m significa 1 a 4.

2.- Formulación de resina ignifugante según la reivindicación 1, caracterizada porque R¹, R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

3.- Formulación de resina ignifugante según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque en el caso de la sal de ácido fosfínico de la fórmula (I) se trata de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico.

4.- Formulación de resina ignifugante para una máscara de soldadura según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico presenta un tamaño medio de partículas (d₅₀) de 0,1 a 100 µm, preferiblemente de 1 a 20 µm.

5.- Formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en el caso del componente soluble en álcalis se trata de un acrilato epoxi modificado.

6.- Formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en el caso de los monómeros polimerizables se trata de acrilatos polivalentes de alcoholes polivalentes.

7.- Formulación de resina ignifugante según la reivindicación 6, caracterizada porque en el caso de los alcoholes polivalentes se trata de pentaeritrita y/o dipentaeritrita.

8.- Formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque en el caso del fotoiniciador se trata de alfa-aminoacetofenona.

9.- Formulación de resina ignifugante según la reivindicación 8, caracterizada porque en este caso se trata de (4-metiltiobenzoi)-1-metil-1-morfolinoetano.

10.- Formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque en el caso del compuesto epoxi se trata de una novolaca epoxidada.

11.- Formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la formulación de resina ignifugante contiene al menos

- 0,1 - 50% en peso de componente ignifugante,
- 0,1 - 65% en peso de componente soluble en álcalis,
- 0,1 - 65% en peso de monómero polimerizable,
- 0,1 - 15% en peso de fotoiniciador y
- 0,1 - 25% en peso de componente epoxi.

- 12.- Formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la formulación de resina ignifugante contiene al menos
- 5 - 20% en peso de componente ignifugante,
 - 30 - 40% en peso de componente soluble en álcalis,
 - 5 - 10% en peso de monómero polimerizable,
 - 4 - 5% en peso de fotoiniciador y
 - 5 - 10% en peso de componente epoxi.
- 13.- Formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la formulación de resina ignifugante contiene, además, 0,1 a 30% en peso, preferiblemente 1 a 20% en peso de al menos un componente ignifugante sinérgico, el cual se trata de melamina, derivados de melamina del ácido cianúrico, derivados de melamina del ácido isocianúrico, sales de melamina tales como fosfato de melamina, polifosfato de melamina o difosfato de melamina, dicianidiamida o un compuesto de guanidina tal como carbonato de guanidina, fosfato de guanidina, sulfato de guanidina y/o de productos de condensación de etilen-urea y formaldehído o polifosfato de amonio; de compuestos oxigenados del silicio, tratándose en este caso del ácido ortosilícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos; o de hidróxido de aluminio.
- 14.- Uso de la formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13 en o para la producción de revestimientos para la electrónica y electrotécnica.
- 15.- Uso de la formulación de resina ignifugante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14 en calidad de máscara de soldadura.
- 16.- Procedimiento para la producción de máscaras de soldadura ignifugadas según la reivindicación 15, caracterizado porque sobre un sustrato se aplica una fina capa de la máscara de soldadura mediante centrifugación, inmersión, revestimiento con rasqueta, proceso de colada en cortina, aplicación con pincel, pulverización o revestimiento con rodillo inverso, después se seca, se ilumina, se revela con una disolución alcalina y, seguidamente, se continúa endureciendo térmicamente.
- 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque en el caso del sustrato se trata de una placa conductora rígida o flexible.
- 18.- Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque en el caso de las placas conductoras flexibles se trata de láminas de material sintético no forradas o forradas con cobre a base de poliéster, poliimida, resina epoxídica reforzada con fibras de aramida o polímero de cristal líquido (LCP).
- 19.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el espesor de capa de la máscara de soldadura asciende a 0,1 – 50 μm .