

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 831**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6571 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10724184 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2432790**

54 Título: **Retardante de la llama derivado de DOPO y composiciones de resina epoxi**

30 Prioridad:

19.05.2009 US 179510 P

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

29.09.2015

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801, US**

72 Inventor/es:

**WHITE, KIMBERLY M.;
ANGELL, YU LI;
ANGELL, SCOTT E. y
MACK, ARTHUR G.**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 546 831 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

Retardante de la llama derivado de DOPO y composiciones de resina epoxi

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a aditivos retardantes de la llama derivados del 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno, que son útiles en composiciones de resina epoxi. Las composiciones de resina epoxi se pueden usar en la preparación de preimpregnados o laminados para placas de circuitos impresos y materiales compuestos.

10

Antecedentes

Las resinas epoxi se emplean en un amplio espectro de aplicaciones tales como componentes electrónicos, equipos eléctricos, piezas para automóviles y equipamiento deportivo puesto que las resinas epoxi tienen propiedades deseables tales como adherencia, resistencia térmica y moldeabilidad. Los agentes retardantes de la llama, en particular los compuestos de resinas epoxi bromadas se emplean para laminados recubiertos de cobre y sellantes que se usan en componentes electrónicos y equipos eléctricos. No obstante, los compuestos que contienen halógenos preocupan en cuanto a la seguridad medioambiental y del ser humano, y por tanto son deseables agentes retardantes de la llama que sean más ecológicos.

15

20

Los tipos de retardantes de la llama que se perciben como más ecológicos incluyen retardantes de la llama de organofósforo. En el ámbito de las resinas y laminados epoxi, los retardantes de la llama de organofósforo con grupos reactivos, tales como los derivados del 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) normalmente se usan en formulaciones de resina epoxi debido a que reaccionan con el epoxi para formar una resina epoxi modificada con fósforo. La tecnología para producir resinas epoxi modificadas con fósforo y sus usos, incluyendo su uso en la formación de preimpregnados, laminados y laminados recubiertos de cobre es muy conocida en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N° 5.036.135; 5.364.893; 5.376.453; 5.587.243; 5.759.690; 5.817.736. 6.291.626 B1; 6.291.627 B1; 6.296.940 B1; 6.353.080 B1; 6.403.220 B1; 6.403.690 B1; 6.486.242 B1; y WO 01/42359 A1 según lo publicado en inglés el 14 de junio de 2001.

25

30

Además, el documento WO 2008/119693 A1 desvela un amplio espectro de compuestos derivados de DOPO tanto "aditivos" como "reactivos" y una composición que comprende al menos una sal de ácido fosfínico, al menos un derivado de óxido de oxafosforina y un sustrato polimérico.

35

Los documentos de Estados Unidos 2006/247344 A1 y 6.441.067 A desvelan compuestos derivados de DOPO "reactivos".

40

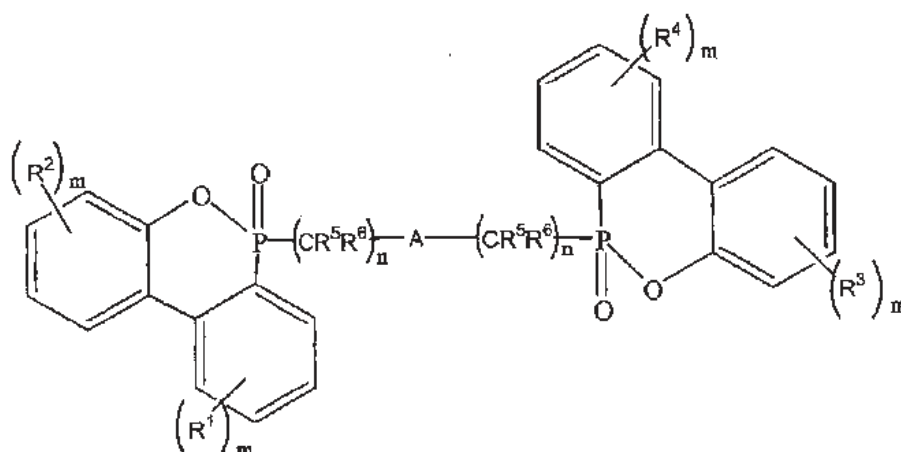
No obstante, los retardantes de la llama "aditivos" de organofósforo, que no tienen grupos reactivos, normalmente no se usan en formulaciones epoxi, puesto que se cree que son necesarios enlaces covalentes entre la resina epoxi y un retardante de la llama reactivo de organofósforo para proporcionar altas temperaturas de transición vítrea y estabilidad dimensional. La presente invención se refiere al uso de retardantes de la llama aditivos derivados de DOPO y su uso en formulaciones de resina epoxi.

45 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una composición epoxi retardante de la llama que comprende:

(i) un compuesto epoxi;

50 (ii) un compuesto que tiene la siguiente estructura:



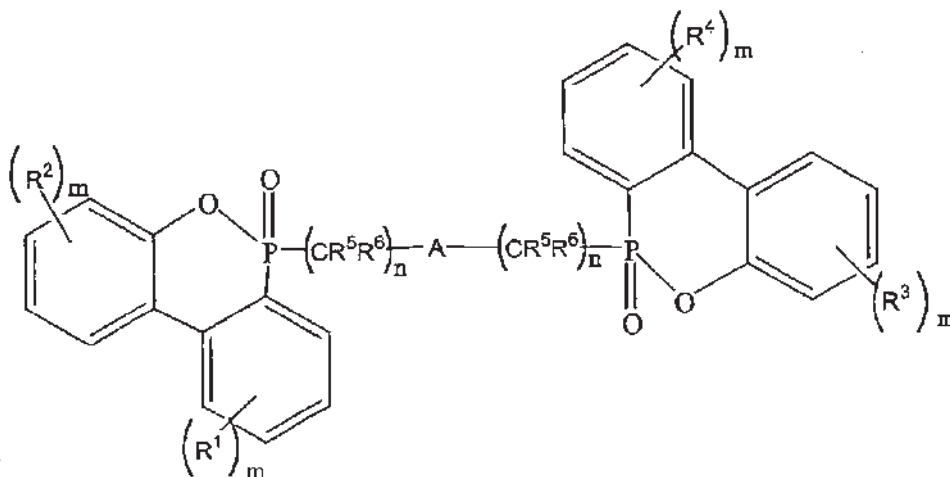
Fórmula I

5 en la que A es un enlace directo, arileno C₆-C₁₂, cicloalquileno C₃-C₁₂, o un cicloalquenileno C₃-C₁₂, en los que dichos cicloalquileno o cicloalquenileno pueden estar opcionalmente sustituidos con un alquilo C₁-C₆; cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₅, arilo C₆-C₁₂, aralquilo C₇-C₁₅ o alcarilo C₇-C₁₅; o R¹ y R² o R³ y R⁴ tomados juntos pueden formar un anillo cíclico saturado o insaturado, en el que dicho anillo cíclico saturado o insaturado puede estar opcionalmente sustituido con un alquilo C₁-C₆; cada m es independientemente 1, 2, 3 o 4; cada uno de R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno o un alquilo C₁-C₆; y cada n es
10 independientemente 0, 1, 2, 3, 4 o 5; con la condición de que cuando A es arileno o un enlace directo, n no puede ser 0.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a una composición epoxi retardante de la llama que comprende:

- (i) un compuesto epoxi;
- (ii) un compuesto que tiene la siguiente estructura:



Fórmula I

20 en la que A es un enlace directo, arileno C₆-C₁₂, cicloalquileno C₃-C₁₂, o un cicloalquenileno C₃-C₁₂, en los que dichos cicloalquilo o cicloalquenilo pueden estar opcionalmente sustituidos con un alquilo C₁-C₆; cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₅, arilo C₆-C₁₂, aralquilo C₇-C₁₅ o alcarilo C₇-C₁₅; o R¹ y R² o R³ y R⁴ tomados juntos pueden formar un anillo cíclico saturado o insaturado, en el que dicho anillo cíclico saturado o insaturado puede estar opcionalmente sustituido con un alquilo C₁-C₆; cada m es independientemente 1, 2, 3 o 4; cada uno de R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno o un alquilo C₁-C₆; y cada n es independientemente 0, 1, 2, 3, 4 o 5; con la condición de que cuando A es arileno o un enlace directo, n no puede ser 0.
25

30 En un aspecto, ambos subíndices n son 1 o 2 y A es un enlace directo. En otro aspecto, ambos subíndices n son 1 y A es un arileno C₆-C₁₂. En otro aspecto, R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno o un alquilo C₁-C₆. En otro aspecto, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o metilo.

Compuestos específicos de Fórmula I que se pueden usar en esta invención son 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina; 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-butanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina; o 6,6'-dióxido de 6,6'-(p-xilenodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina.

5 El término "alquilo", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye radicales hidrocarbonados monovalentes saturados que tienen restos lineales o ramificados. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo y hexilo.

10 El término "arilo", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático por eliminación de un hidrógeno, tal como fenilo, naftilo, indenilo, y fluorenilo. "Arilo" engloba grupos de anillos condensados en los que al menos un anillo es aromático.

15 El término "aralquilo" como se usa en el presente documento indica un grupo "arilalquil-". Ejemplos no limitantes de un grupo alquilo es bencilo ($C_6H_5CH_2-$) y metilbencilo ($CH_3C_6H_4CH_2-$).

El término "alcarilo" como se usa en el presente documento indica un grupo "alquilaril-". Ejemplos no limitantes de alcarilo son metilfenil-, dimetilfenil-, etilfenil-, propilfenil-, isopropilfenil-, butilfenil-, isobutilfenil- y t-butilfenil-.

20 El término "alquenilo", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye restos alquilo que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono en el que alquilo es como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de alquenilo incluyen, pero no están limitados a, etenilo y propenilo.

25 El término "cicloalquilo", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye restos alquilo cíclicos, no aromáticos y saturados en los que alquilo es como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de cicloalquilo incluyen, pero no están limitados a, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y cicloheptilo.

30 El término "cicloalquenilo", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye restos alquenilo cíclicos no aromáticos en los que alquenilo es como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de cicloalquilo incluyen, pero no están limitados a, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, y cicloheptenilo.

35 A menos que se indique lo contrario, todos los grupos anteriores derivados de hidrocarburos pueden tener de 1 aproximadamente a 20 átomos de carbono aproximadamente (por ejemplo, alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alcarilo C_7-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20}) o de 1 a 12 átomos de carbono aproximadamente (por ejemplo, alquilo C_1-C_{12} , arilo C_6-C_{12} , alcarilo C_7-C_{12} , aralquilo C_7-C_{12}), o de 1 a 8 átomos de carbono aproximadamente, o de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente.

40 En la presente invención, como compuesto epoxi se puede usar cualquier resina epoxi adecuada útil en la técnica. Resinas epoxi representativas adecuadas para su uso en la presente invención han sido presentadas en Epoxy Resins Chemistry and Technology, Second Edition editado por Clayton A. May (Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1988), Chemistry and Technology of Epoxy Resins editado por B. Ellis (Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993), Handbook of Epoxy Resins de H. E. Lee y K. Neville (McGraw Hill, Nueva York, 1967).

45 En general es ventajoso usar una resina epoxi que posea una funcionalidad promedio superior a 1 y preferentemente de al menos 1,8, más preferentemente de al menos 2 grupos epoxi por molécula. En el caso más preferido, la resina epoxi es una resina epoxi de novolaca con al menos 2,5 grupos epoxi por molécula. En otro aspecto de la invención, la resina epoxi puede ser cualquier compuesto alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, saturado o insaturado, que posea más de un grupo 1,2-epoxi. Los ejemplos de compuestos epoxi heterocíclicos son diglicidilhidantoína e isocianurato de triglicidilo (TGIC).

50 Resinas epoxi adecuada son, pero no están limitadas a, resinas epoxi a base de bisfenoles y polifenoles, tales como, bisfenol A, tetrametilbisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, tetraquisfeniloletano, polibenzoxazina, resorcinol, 4,4'-bifenilo, dihidroxinaftileno, y resinas epoxi derivadas de novolacas, tales como, novolaca de fenol:formaldehído, novolaca de cresol:formaldehído, novolaca de bisfenol A, novolaca de fenol:formaldehído modificada con bifenilo, tolueno, xileno o mesitileno, resinas novolaca de aminotriazina y resinas epoxi heterocíclicas derivadas de p-aminofenol y ácido cianúrico. Además son adecuadas, por ejemplo, resinas epoxi alifáticas derivadas de los esqueletos de 1,4-butanodiol, glicerol, y dicitlopentadieno. Hay disponibles muchos otros sistemas de resinas epoxi adecuados y los expertos en la materia también los reconocerán como adecuados.

60 Las resinas de novolaca epoxi (incluidas resinas de novolaca epoxi cresol) están disponibles en el mercado, por ejemplo, con los nombres comerciales D.E.NTM, QUATREXTM (Marcas registradas de Dow Chemical Company), TactixTM 742 (Marca registradas de Ciba) y EponTM (Marca registrada de Resolution Performance Products). Los materiales comerciales en general comprenden mezclas de diversos grupos de glicidoxifenilo y metil-, etil-, propilglicidoxifenilo.

65

En general, la cantidad del compuesto de Fórmula I en la composición epoxi retardante de la llama es de 0,1 aproximadamente a 100 partes aproximadamente, o de 1 a 70 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso del compuesto epoxi.

5 De manera alternativa, la cantidad del compuesto de fósforo de Fórmula I en la composición epoxi retardante de la llama está seleccionado para que la composición contenga del 0,5 % en peso aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente o del 1,2 % en peso aproximadamente al 7 % en peso aproximadamente, o del 1,5 % en peso aproximadamente al 5 % en peso aproximadamente de contenido de fósforo, en base al peso total de la composición.

10 La composición epoxi retardante de la llama que contiene fósforo tiene una equivalencia de epoxi generalmente de 100 g/equivalente aproximadamente a 1000 g/equivalente aproximadamente, o de 100 g/equivalente aproximadamente a 800 g/equivalente aproximadamente o de 150 g/equivalente aproximadamente a 500 g/equivalente aproximadamente.

15 La presente invención también se refiere a una resina epoxi retardante de la llama curada que comprende la composición de resina epoxi retardante de la llama anterior sometida a reacción con un agente de curado o iniciador de la polimerización.

20 Los agentes de curado o iniciadores de la polimerización no están limitados a un agente de curado o iniciador de la polimerización específicos siempre que el agente ayude a la polimerización de la resina epoxi en la composición epoxi retardante de la llama.

25 Ejemplos de agentes iniciadores de la polimerización son agentes iniciadores de la polimerización catiónicos tales como ácido metanosulfónico, cloruro de aluminio, cloruro de estaño, complejo de trifluoroboro-etilamina, complejo de trifluoroboro-etiléter y similares; agentes iniciadores de la polimerización radicalarios tales como peróxido de benzoílo, peróxido de dicumilo, azo-bis-isobutironitrilo y similares; y agentes iniciadores de la polimerización aniónicos tales como metoxi potasio, trietilamina, 2-dimetil aminofenol y similares, y sus mezclas.

30 Los agentes de curado epoxi anteriormente mencionados incluyen cualquier agente conocido por el experto en la materia. Sus ejemplos incluyen, pero no están limitados a: etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, meta-fenilendiamina, para-fenilendiamina, para-xilendiamina, 4,4'-diamino difenil metano, 4,4'-diamino difenil propano, 4,4'-diamino difenil éter, 4,4'-diamino difenil sulfona, 4,4'-diamino dicitclohexano, bis(4-aminofenil)fenilmetano, 1,5-diamino naftaleno, meta-xililendiamina, para-xililendiamina, 1,1-bis(4-aminofenil)ciclohexano, dicianodiamida, novolaca de fenol/formaldehído, novolaca de cresol/formaldehído, novolaca de bisfenol A, novolaca de fenol/formaldehído modificada con bifenilo, tolueno, xileno, o mesitileno, novolaca de aminotriazina, novolaca de cresol/formaldehído/aminotriazina, novolaca de fenol/formaldehído/aminotriazina o sus mezclas.

40 La cantidad de agente de curado que se puede usar está basada en la equivalencia molar de los grupos funcionales de curado en el agente de curado a la equivalencia molar de los grupos epoxi sin reaccionar en la composición de resina epoxi retardante de la llama. Así, la cantidad de agente de curado puede ser de 0,1 equivalentes aproximadamente a 10 equivalentes aproximadamente o de 0,3 equivalentes a 5 equivalentes aproximadamente, o de 0,7 equivalentes a 2 equivalentes en base a la equivalencia de los grupos epoxi sin reaccionar en la resina epoxi que contiene fósforo.

45 Los agentes iniciadores de la polimerización se pueden añadir en concentraciones que oscilan del 0,01 % en peso aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente, o del 0,05 % aproximadamente al 5 % aproximadamente, o del 0,1 % en peso aproximadamente al 2 % en peso aproximadamente, en base al peso total de la composición de resina epoxi retardante de la llama.

50 La curación en general se puede llevar a cabo a una temperatura de 25 °C aproximadamente a 250 °C aproximadamente, o de 70 °C aproximadamente a 240 °C aproximadamente o de 150 °C aproximadamente a 220 °C aproximadamente.

55 Además, también se pueden usar promotores del agente de curado epoxi para promover la curación de la composición epoxi retardante de la llama. Estos promotores del agente de curado epoxi con frecuencia están basados en imidazoles. Los ejemplos de dichos promotores del agente de curado epoxi incluyen, pero no están limitados a: 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1,2,4,5-tetrametilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 1-(4,6-diamino-s-triazinilo-2-etil)-2-fenilimidazol o sus mezclas.

60 Cuando se usan novolacas de fenol como agentes de curado, el promotor del agente de curado epoxi se pueden añadir en concentraciones que oscilan del 0,0001 % en peso aproximadamente al 5 % en peso aproximadamente, o del 0,01 aproximadamente al 3 % aproximadamente, o del 0,1 % en peso aproximadamente al 2 % en peso aproximadamente, o del 0,15 % en peso aproximadamente al 1 % en peso aproximadamente, en base al peso del agente de curado usado. Se pueden usar concentraciones de promotor más elevadas con diferentes agentes de

curado, tales como DICY, dicianodiamida, en la que las concentraciones de promotor más habitualmente están en el intervalo del 5-25 % en peso, en base al peso del agente de curado.

5 Las composiciones de resina epoxi retardantes de la llama curadas y/o composiciones epoxi retardantes de la llama de la invención anteriormente mencionadas también pueden contener otros aditivos convencionales, tales como estabilizantes térmicos, fotoestabilizantes, absorbentes de luz ultravioleta, antioxidantes, agentes antiestáticos, conservantes, promotores de la adhesión, cargas, pigmentos, colorantes, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de soplado, fungicidas, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, secuestradores de ácidos, tintes, pigmentos, agentes de nucleación, agentes humectantes, agentes dispersantes, sinergistas, cargas minerales, agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio, escamas de vidrio, fibra de carbono o fibra de metal; barbas tales como titanato de potasio, borato de aluminio, o silicato de calcio; cargas inorgánicas y otros aditivos retardantes de la llama y supresores de humo y sus mezclas.

15 Los otros aditivos retardantes de la llama que se pueden usar con los compuestos de Fórmula I incluyen, pero no están limitados a, polifosfato de amonio, sinergistas que contienen nitrógeno tales como polifosfato de melamina, óxido de antimonio, sílice, alúmina hidratada tal como hidróxido de aluminio (ATH), bohemita, óxido de bismuto, óxido de molibdeno, o mezclas de estos compuestos con óxido o sales de cinc, aluminio y/o magnesio.

20 Las cargas inorgánicas se pueden usar en la invención para modificar propiedades físicas y reducir costes. Normalmente, las cargas y agentes de refuerzo incluyen polvo de sílice fundida; polvo de sílice cristalina; alúmina; nitruro de silicio; nitruro de aluminio; nitruro de poro; magnesita; óxido de titanio; carbonato de calcio; carbonato de magnesio; silicato de calcio; fibra de vidrio; asbesto, talco, caolín, bentonita, wollastonita, fibra de vidrio, tejidos de vidrio, malla de vidrio, fibra de vidrio molido, perlas de vidrio (sólidas o huecas), barbas de carburo de silicio y sus mezclas. Muchos de estos materiales se enumeran en la Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. 25 #3, pp. 1745 1759, MIT Press, Cambridge, Mass. (1986), cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia. En algunas realizaciones se prefieren combinaciones de cargas, mientras que en otras realizaciones, el agente de refuerzo conforma gran parte del material compuesto de la invención, como en el caso de tejido de vidrio usado en preimpregnaciones y laminados para placas de circuitos impresos.

30 Preferentemente, el compuesto de Fórmula I se muele o se tritura antes de combinarlo con el polímero. El tamaño de partícula d_{50} después de la molienda o la trituración puede ser inferior a 15 μm aproximadamente, o inferior a 10 μm aproximadamente, o inferior a 5 μm aproximadamente, o inferior a 3 μm aproximadamente o inferior a 2 μm aproximadamente. El tamaño de partícula d_{50} puede ser incluso inferior a 1 μm , tal como de 100 nm a 800 nm aproximadamente. Un tamaño de partícula d_{50} es el tamaño de partícula promedio, al que una mitad de las partículas está por encima del valor y la otra mitad de las partículas está por debajo del valor. Se puede usar cualquier técnica de molienda o trituración adecuada, tal como molienda por inyección.

35 También se prefiere que el compuesto de Fórmula I tenga una distribución de tamaño de partículas monomodal, preferentemente cuando el tamaño de partícula d_{50} es superior a 2 μm aproximadamente de manera que el compuesto se puede mezclar más homogéneamente con el polímero.

40 Para determinar el tamaño de partícula mediano, se usa un contador Coulter LS-230 o equivalente, con su módulo de volumen pequeño. Se siguen las instrucciones operativas del fabricante. De manera alternativa, se puede usar un instrumento de dispersión de luz láser Horiba (por ejemplo, Horiba LA900 Model 7991) o equivalente. El procedimiento supone el pesaje de la muestra, normalmente una cantidad en el intervalo de 0,01 g aproximadamente a 0,015 g aproximadamente, en un recipiente de aluminio limpio y seco que se ha lavado con agua desionizada antes de su uso. El instrumento de toma de muestras automático dispersa una muestra de 0,05 g en agua usando 0,4 ml de tensioactivo Triton X-100 al 1 % y tratamiento ultrasónico. Esta suspensión se hace circular a través de una celda de medición en la que las partículas de polvo dispersan un haz de luz láser. Los detectores del instrumento miden la intensidad de la luz dispersada. El ordenador del instrumento calcula el tamaño de partícula medio, el tamaño de partícula promedio y la distribución de tamaños de partícula a partir de dichas mediciones.

55 La resina epoxi retardante de la llama y/o composición epoxi retardante de la llama curadas de la invención anteriormente mencionadas se pueden usar para formar preimpregnados y/o laminados. Los procedimientos habituales para la formación de preimpregnados y laminados para placas de circuitos impresos suponen operaciones tales como:

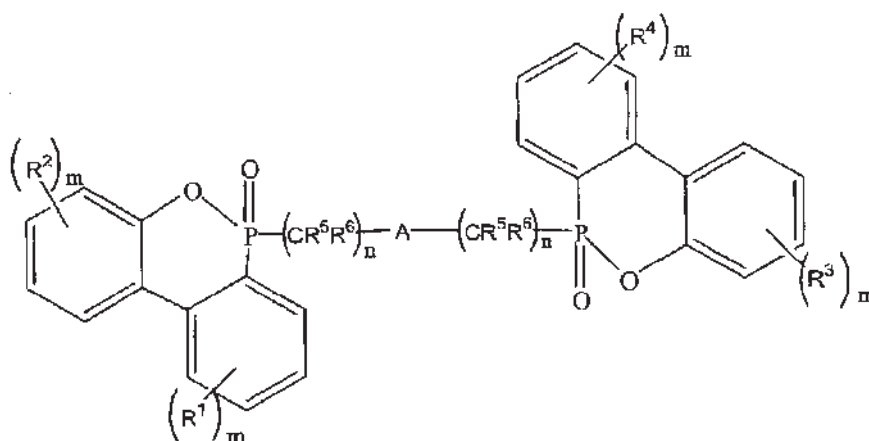
- 60 A) Una formulación que contiene epoxi tal como una que contiene la composición epoxi retardante de la llama de la presente invención se formula con disolventes y agentes de curado o polimerización y opcionalmente otros aditivos convencionales descritos anteriormente. La formulación se aplica o se impregna a un sustrato mediante laminación, inmersión, pulverización, otras técnicas conocidas y/o sus combinaciones. El sustrato es un agente de refuerzo orgánico o inorgánico en forma de fibras, lana, tejido, o material textil, por ejemplo, normalmente una estera de fibra entretejida o no entretejida que contiene, por ejemplo, fibras de vidrio o papel.
- 65 B) El sustrato impregnado entra en "fase B" calentando a una temperatura suficiente para extraer el disolvente

de la formulación epoxi y opcionalmente para curar parcialmente la formulación epoxi, de manera que el sustrato impregnado refrigerado a temperatura ambiente esté seco al tacto y se pueda manipular fácilmente. La etapa de "fase B" normalmente se realiza a una temperatura de 90 °C a 240 °C y durante un periodo de 1 minuto a 15 minutos. El sustrato impregnado que se obtiene en la fase B se denomina "preimpregnado". La temperatura es, con mucha frecuencia, de 100 °C para materiales compuestos y de 130 °C a 200 °C para laminados eléctricos.

- 5 C) Si se desea un laminado eléctrico, se apilan o se estratifican en capas alternas una o más láminas de preimpregnado con una o más láminas de un material conductor, tal como papel de cobre.
- 10 D) Las láminas estratificadas se comprimen a alta presión y temperatura durante un periodo suficiente para curar la resina y formar un laminado. La temperatura de esta etapa de laminación con frecuencia está entre 100 °C y 240 °C, y con mayor frecuencia está entre 165 °C y 200 °C. La etapa de laminación también se puede llevar a cabo en dos o más fases, tal como en una primera fase de 100 °C a 150 °C y una segunda fase de 165 °C a 200 °C. La presión normalmente está entre 50 N/cm² y 500 N/cm². La etapa de laminación normalmente se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de entre 1 minuto y 200 minutos, y con mayor frecuencia durante 15 45 minutos a 120 minutos. La etapa de laminación opcionalmente se puede llevar a cabo a temperaturas superiores durante periodos más cortos (tal como en procesos de laminación continuos) o durante periodos más prolongados a temperaturas más bajas (tales como en procesos de compresión de baja energía).
- 20 E) Opcionalmente, el laminado resultante, por ejemplo, un laminado recubierto de cobre, se puede post-tratar mediante calentamiento durante un tiempo a alta temperatura y presión ambiente. La temperatura de postratamiento normalmente es de 120 °C a 250 °C. El postratamiento normalmente es entre 30 minutos y 12 horas.
- 25 F) Con frecuencia al laminado recubierto de cobre se le aplica un circuito impreso eléctricamente conductor. Normalmente, el disolvente para la resina epoxi en la etapa A anterior es una cetona tal como 2-butanona o metilacetona (MEK). No obstante, para formar otras formulaciones se puede emplear cualquier otro tipo adecuado de disolvente usado de forma convencional. Los ejemplos de dichos otros disolventes incluyen, pero no están limitados a, acetona, metilisobutilcetona (MIBK), 2-metoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, monometil éter de propilenglicol, monometil éter acetato de etilenglicol, tolueno, N,N-dimetilformamida, y sus mezclas.

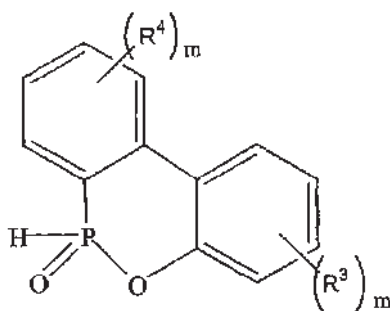
30 Procedimiento de reacción

La presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de un compuesto que tiene la siguiente estructura:



35 Fórmula I

en la que A es un enlace directo, arileno C₆-C₁₂, cicloalquileo C₃-C₁₂, o un cicloalquenileno C₃-C₁₂, en los que dichos cicloalquileo o cicloalquenileno pueden estar opcionalmente sustituidos con un alquilo C₁-C₆; cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₅, arilo C₆-C₁₂, aralquilo C₇-C₁₅ o alcarilo C₇-C₁₅; o R¹ y R² o R³ y R⁴ tomados juntos pueden formar un anillo cíclico saturado o insaturado, en el que dicho anillo cíclico saturado o insaturado puede estar opcionalmente sustituido con un alquilo C₁-C₆; cada m es independientemente 1, 2, 3 o 4; cada uno de R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno o un alquilo C₁-C₆; y cada n es independientemente 0, 1, 2, 3, 4 o 5; con la condición de que cuando A es arileno o un enlace directo, n no puede ser 0; que comprende la reacción de un compuesto de fórmula A



Fórmula A

en la que R³, R⁴ y m se han definido anteriormente;
 5 con un compuesto de fórmula B en presencia de una base;



Fórmula B

10 en la que R⁵, R⁶ y n se han definido anteriormente y Hal es un halógeno (por ejemplo, F, Cl, I o Br); con la condición de que cuando A es arileno o un enlace directo, n no puede ser 0.

Una base que se puede usar es una base de metal alcalino tal como alcóxidos de metal alcalino, amidas de metal alcalino y alquilamidas de metal alcalino. Los metales alcalinos para la base incluyen litio, sodio y potasio. Los
 15 ejemplos de las bases que se pueden usar incluyen, pero no están limitadas a, metóxido de potasio, metóxido sódico, metóxido de litio, etóxido de potasio, etóxido sódico, etóxido de litio, terc-butóxido de potasio, terc-butóxido sódico, diisopropilamida de litio y sus mezclas. Se prefieren el terc-butóxido de potasio y metóxido sódico.

En el proceso de esta invención se puede usar cualquier cantidad adecuada de base. Dichas cantidades adecuadas
 20 incluyen entre 0,1 aproximadamente y 10 equivalentes aproximadamente, o entre 0,5 aproximadamente y 5 equivalentes aproximadamente, en base a la cantidad de compuesto de fórmula A.

El proceso también puede contener un disolvente opcional. Los ejemplos de dichos disolventes pueden incluir, pero
 25 no están limitados a, heptano, hexano, éter de petróleo, metilciclohexano; tolueno, xileno, etilbenceno, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido (DMSO), 1,4-dioxano, dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, dimetiléter de etilenglicol, dietiléter de etilenglicol o sus mezclas.

El proceso se puede llevar a cabo a temperaturas que oscilan entre -10 °C aproximadamente y 75 °C
 30 aproximadamente.

Otro proceso usado para producir los compuestos de Fórmula I anteriores se puede encontrar en la solicitud
 provisional de Estados Unidos N° 61/319580, titulada "Process for the Preparation of DOPO-Derived Compounds",
 35 presentada el 31 de marzo de 2010. En ese proceso, el DOPO se hace reaccionar con etilenglicol, en presencia de un catalizador a temperaturas que oscilan entre 100 °C aproximadamente y 250 °C aproximadamente. El catalizador que se puede usar es cualquier catalizador adecuado para reacciones de deshidratación y/o Arbuzov. Catalizadores generales adecuados son haluros de alquilo, haluros de álcali, haluros de metales alcalino-térreos, metales de transición y sus haluros o catalizadores ácidos tales como p-toluenosulfonato de metilo, p-toluenosulfonato de etilo. Son adecuados en particular los catalizadores de la reacción de Arbuzov. El proceso opcionalmente puede usar un disolvente, preferentemente un disolvente de alta temperatura de ebullición y un agente de arrastre opcional.

Se prefiere que la pureza de los compuestos de Fórmula I, cuando se combinan con epoxis sea superior al 95 %
 40 aproximadamente, o del 98 % aproximadamente o del 99 % aproximadamente. Los niveles de pureza se pueden medir usando espectroscopía de RMN. El experto en materia de espectroscopía de RMN puede desarrollar un procedimiento para medir la pureza del compuesto de Fórmula I.

Un procedimiento de espectroscopía de RMN que se puede usar para medir la pureza del compuesto de Fórmula I
 se describe a continuación. Este procedimiento es adecuado para la determinación de la pureza por normalización
 del porcentaje en peso frente a las impurezas observadas. Este procedimiento es adecuado para muestras de la
 Fórmula I que se pueden disolver completamente en cloroformo. De manera alternativa, si hay presente material
 50 insoluble, la pureza de la muestra se puede someter a ensayo mediante espectroscopía de RMN ¹H o espectroscopía de RMN ³¹P frente a un patrón interno tal como trimetilfosfato. Si se usa un patrón interno, hay que asegurarse de que se utilizan tiempos de retardo del pulso previos adecuados para permitir que todos los núcleos de interés vuelvan al equilibrio antes de pulsos de RF adicionales.

Preparación de muestras:

La muestra se puede preparar en una poyata transfiriendo 500 mg de muestra aproximadamente a un vial de vidrio limpio. No es necesario registrar el peso de la muestra. Se añaden ~1-2 ml de CDCl_3 (> 98 % de D) que contiene tetrametilsilano (TMS) al vial. La muestra se cierra y se agita con un agitador de vórtex hasta que la muestra se disuelva completamente. Se transfiere 1 ml aproximadamente de la solución anterior a un tubo de RMN limpio y seco de 5 mm. Se obtiene un espectro de RMN ^1H usando un experimento de desacoplamiento con desacoplamiento inverso de ^{13}C . Para la detección de impurezas presentes a niveles de 100 ppm aproximadamente y superiores son adecuados los parámetros siguientes.

Obtención de parámetros:

Núcleo: ^1H ; Programa de pulso: zgig30; Puntos de datos recogidos (TD): 64k; Anchura espectral (SWH): ~7000 Hz; Retraso del pre-pulso (D1): 60 s mínimo (uso del retraso del pre-pulso adecuado para asegurar que todos los núcleos observados tienen un tiempo de relajación adecuado); Obtenciones (NS): Mínimo 4 barridos (barridos suficientes para proporcionar una buena relación de señal a ruido); Disolvente de bloqueo: CDCl_3 .

Procesar usando el comando *efp* como atajo para realizar lo siguiente: *em* (función de ventana de multiplicación exponencial), *ft* (transformada de Fourier), y *pk* (corrección de fase). Corrección de fase manual del espectro si fuera necesario. Calibrar el desplazamiento químico del pico de TMS a 0,0 ppm. Los siguientes parámetros de procesamiento son adecuados: SI: 64 k; Ensanchamiento de línea (LB): 0,2 Hz

Integrar los siguientes picos en el espectro de RMN ^1H , prestando especial atención a la pendiente y la tendencia de cada integral:

Compuesto de Fórmula I [multiplete, ~8,2 a ~7,6 ppm, 8H, $\underline{\text{H}}$ -Ar], FW = 458,4 g/mol
 DOPO [singlete, ~8,6 ppm, 0,5 H, $\underline{\text{H}}$ -P, FW = 216,2 g/mol
 Disolvente de para-xileno [singlete, ~7,1 ppm, 4H, $\underline{\text{H}}$ -Ar], FW = 106,2 g/mol
 Etilenglicol [singlete, ~3,6 ppm, 4H, $\underline{\text{H}_2}\text{CO}$], FW = 62,1 g/mol
 Alcohol isopropílico (IPA) [doblete, ~1,2 ppm, 6H, $\underline{\text{H}_3}\text{C-C}$], FW = 60,1 g/mol

Interpretación espectral y cálculos:

El espectro de RMN ^1H del compuesto de Fórmula I consta de los siguientes picos: una serie de multipletes de ~8,0 ppm a ~7,2 ppm que representan 16 protones aromáticos y un multiplete centrado a ~2,4 ppm aproximadamente que representa los cuatro protones del puente de etileno.

Un porcentaje en peso normalizado de cada componente usando la fórmula siguiente:

$$\% \text{ en peso de componente} = (A1/B1 \cdot C1) \cdot 100 / \sum [(A1/B1 \cdot C1) + (A2/B2 \cdot C2) + \dots]$$

A = Área del pico componente
 B = N° de núcleos representado por el pico del componente
 C = PM del componente

Se prefiere que el compuesto de Fórmula I esté esencial o completamente libre de bases orgánicas puesto que las bases orgánicas pueden perjudicar su uso como retardante de la llama, en particular cuando se usa en epoxis. Esencialmente libre de bases orgánicas significa que los niveles son inferiores a 10.000 ppm aproximadamente, o inferiores a 1000 ppm aproximadamente, o inferiores a 100 ppm aproximadamente o inferiores a 10 ppm aproximadamente. Un método para que el compuesto de Fórmula I esté esencial o completamente libre de bases orgánicas es no usar ninguna base orgánica en la reacción para producir el compuesto. Un método para determinar la cantidad de base orgánica, si la hubiese, es la espectroscopía de RMN.

Una base orgánica es un compuesto orgánico que actúa como base. Las bases orgánicas normalmente son, aunque no siempre, aceptores de protones. Habitualmente contienen átomos de nitrógeno, que se pueden protonar fácilmente. Las aminas y compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno normalmente son bases orgánicas. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, piridina, metilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, imidazol, bencimidazol, histidina, bases de fosfaceno y carbonatos o hidróxidos de algunos cationes orgánicos.

Se prefiere que el compuesto de Fórmula I esté esencialmente libre de DOPO sin reaccionar debido a que el DOPO puede perjudicar su uso como retardante de la llama. Sustancialmente libre de DOPO significa que los niveles son inferiores a 50.000 ppm aproximadamente, o inferiores a 20.000 ppm aproximadamente, o inferiores a 10.000 ppm aproximadamente o inferiores a 1000 ppm aproximadamente o inferiores a 100 ppm aproximadamente. Un método preferido para reducir el DOPO es lavar el producto con agua o disolventes miscibles en agua tales como alcoholes (por ejemplo, isopropanol), aldehídos o cetonas (por ejemplo, acetona) antes y/o después de la filtración. Los niveles de DOPO se pueden medir usando espectroscopía de RMN.

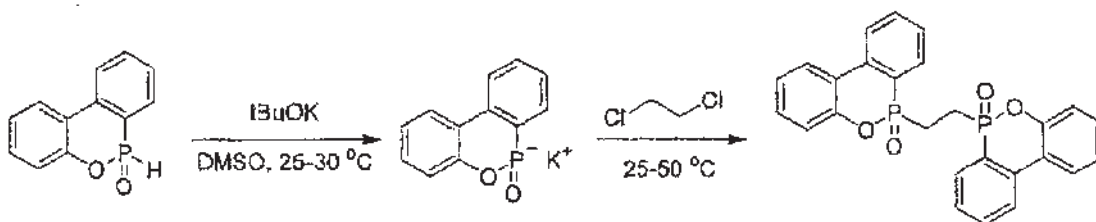
Se prefiere que la cantidad de disolvente restante en el compuesto de Fórmula I después de su purificación sea inferior a 1000 ppm aproximadamente, o inferior a 100 ppm aproximadamente, o inferior a 50 ppm aproximadamente. La cantidad de disolvente se puede medir usando espectroscopía de RMN.

- 5 Un método para reducir la cantidad de disolvente en el compuesto de Fórmula I es secar al vacío o con arrastre de nitrógeno a una temperatura de 100 °C a 170 °C aproximadamente durante 2 aproximadamente a 24 horas aproximadamente. Si el compuesto se muele o se tritura, se prefiere realizarlo a temperaturas por encima de temperatura ambiente, tal como mediante molienda por inyección de aire caliente para reducir adicionalmente los compuestos volátiles.

10 Los Ejemplos siguientes ilustran la presente invención. No obstante, se debe entender que la invención, como se ha descrito en su totalidad en el presente documento y como se expone en las reivindicaciones, no se pretende que esté limitada por los detalles de los siguientes Ejemplos.

15 Ejemplo 1

6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodil)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina



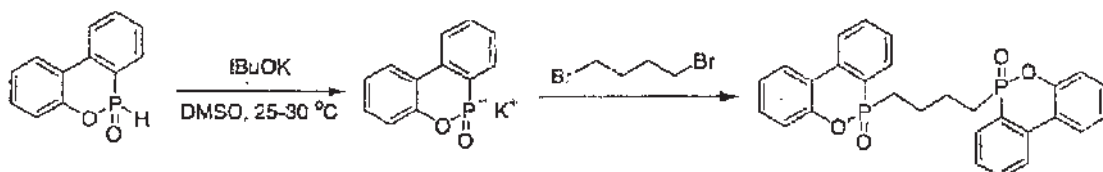
20

Componente	PM (g/mol)	P.f. (°C)	P.e. (°C)	Estado físico	moles	gramos	mls	Eq.
DOPO, CAS # 35948-25-5 TCI America	216,17	119	-	Sólido	1,96	423	-	2,1
tBuOK, CAS # 865-47-4, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	112,21	256-258	-	Sólido	2,05	230	-	2,2
DMSO, CAS # 67-68-5, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	78,13	16-19	189	Líquido	21,12	1650	1500	12
Dicloroetano CAS # 75-34-3, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	98,96	-35	83	Líquido	0,93	92	73	1,0

Un reactor de 5 l y 4 bocas parcialmente recubierto con camisa se equipó con un embudo de adición, un termopar, un agitador mecánico y una corriente de nitrógeno. El reactor se cargó con t-butóxido de potasio (tBuOK) (230 g, 2,05 mol) y 1,5 l de DMSO anhidro como disolvente. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se convirtió en una solución homogénea. La solución se enfrió a 10 °C, y se añadió DOPO (423 g, 1,96 mol) en nueve fracciones pequeñas, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 30 °C (50-60 g por fracción). Se añadió lentamente dicloroetano (92 g, 0,93 mol) en un embudo de adición de 125 ml a la solución anterior durante 1 h. La reacción se calentó a 50 °C durante 1 h. La reacción se enfrió a 10 °C, y se añadió agua (3 l). La suspensión se filtró, y la pasta húmeda se lavó con agua, acetona y acetato de etilo para dar 532 g del material húmedo en bruto. El material en bruto se calentó a temperatura de reflujo en MeCN/etanol/H₂O (5320 ml, v:v:v=1:1:0,5) y se enfrió lentamente a 5 °C. El sólido blanco se filtró a través de un embudo sinterizado grueso y se secó en un horno al vacío durante 8 h a 80 °C para dar un polvo blanco y seco (260 g, 68 % en peso de rendimiento, 99,4 % en peso de pureza, 253-269 °C de p.f.). RMN ³¹P (162 MHz, CDCl₃): δ 36,45, 36,25 ppm y RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,95 (d, J = 8 Hz, 2H, ArH), 7,88 (d, J = 8 Hz, 2H, ArH), 7,79-7,69 (m, 4H, ArH), 7,48 (dd, J = 7,2 Hz, 14,4 Hz, 2H), 7,37 (dd, J = 7,2 Hz, 2H, ArH), 7,29-7,24 (m, 2H, ArH), 7,16 (d, J = 12 Hz, 2H, ArH), 2,31 (m, 4H) ppm.

40 Ejemplo 2

6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-butanodil)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

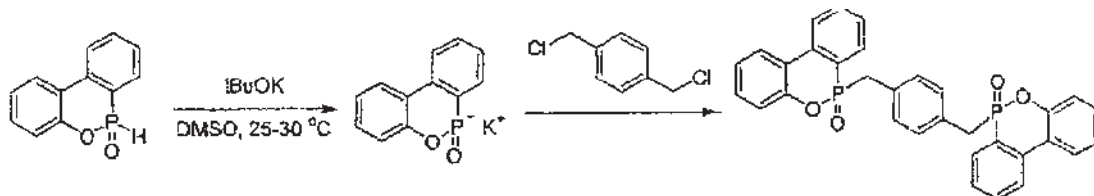


Componente	PM (g/mol)	P.f. (°C)	P.e. (°C)	Estado físico	moles	gramos	mls	Eq.
DOPO, CAS # 35948-25-5 TCI America	216,17	119	-	Sólido	1,68	363	-	2,1
tBuOK, CAS # 865-47-4, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	112,21	256-258	-	Sólido	1,76	198	-	2,2
DMSO, CAS # 67-68-5, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	78,13	16-19	189	Líquido	14,08	1100	1000	17,6
Dibromobutano CAS # 110-52-1, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	215,91	-20	63-65/6 mm de Hg	Líquido	0,8	173	95	1,0

5 Un reactor de 5 l y 4 bocas parcialmente recubierto con camisa se equipó con un termopar, un agitador mecánico, un embudo de adición y una corriente de nitrógeno. El reactor se cargó con tBuOK (198 g, 1,76 mol) y 1,0 l de DMSO anhidro. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se convirtió en una solución homogénea. La solución se enfrió a 10 °C, y se añadió DOPO (363 g, 1,68 mol) en seis fracciones pequeñas para mantener la temperatura de reacción por debajo de 35 °C (60-70 g por fracción). Después de que se hubo añadido todo el DOPO, se añadió 1,4-dibromobutano (173 g, 0,8 mol) lentamente gota a gota a la solución anterior durante 1 h. La reacción se calentó a 30 °C durante 1 h. La reacción se enfrió a 10 °C y se echó en hielo. El sólido blanco se filtró y se lavó con acetona y acetato de etilo para dar 390 g de material húmedo en bruto. El material en bruto (180 g) se calentó a temperatura de reflujo en EtOAc/etanol (1600 ml, v:v=3:1) y se enfrió lentamente hasta 0 °C. El sólido blanco se filtró a través de un embudo sinterizado grueso y se secó en un horno al vacío durante 8 h a 80 °C para dar un polvo blanco y seco (138 g, 81 % en peso de rendimiento, 176-212 °C de p.f.). RMN ³¹P(162 MHz, CDCl₃): δ 37,89 ppm; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,95 (dd, J = 8,4 Hz, 1,2 Hz, 2H, ArH), 7,90 (dd, J = 8,0 Hz, 1,2 Hz, 2H, ArH), 7,81 (m, 2H, ArH), 7,69 (m, 2H, ArH), 7,50 (m, 2H, ArH), 7,36 (m, 2H, ArH), 7,25 (m, 2H, ArH), 7,16 (m, 2H, ArH), 1,95 (m, 4H), 1,70 (m, 4H).

Ejemplo 3

20 (6,6'-dióxido de 6,6'-(p-xilenodii)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina)



Componente	PM (g/mol)	P.f. (°C)	P.e. (°C)	Estado físico	moles	gramos	mls	Eq.
DOPO, CAS # 35948-25-5 TCI America	216,17	119	-	Sólido	1,68	363	-	2,1
tBuOK, CAS # 865-47-4, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	112,21	256-258	-	Sólido	1,76	198	-	2,2
DMSO, CAS # 67-68-5, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	78,13	16-19	189	Líquido	14,08	1100	1000	17,6
α,α'-dicloro- p-xileno CAS # 623-25-6, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	175,06	98-101	254	Sólido	0,8	140	-	1,0

25 Un reactor de 4 l y 4 bocas parcialmente recubierto con camisa se equipó con un termopar, un agitador mecánico y una corriente de nitrógeno. El reactor se cargó con tBuOK (198 g, 1,76 mol) y 1,0 l de DMSO anhidro. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se convirtió en una solución homogénea. La solución se enfrió a 10 °C, y se añadió DOPO (363 g, 1,68 mol) en seis fracciones pequeñas para mantener la temperatura de reacción por debajo de 35 °C (60-70 g por fracción). Después de que se hubo añadido todo el DOPO, se añadió lentamente α,α'-dicloro-p-xileno (140 g, 0,8 mol) a la solución anterior en cinco fracciones pequeñas (20-30 g por fracción). La reacción se calentó a 30 °C durante 2 h. La reacción se enfrió a 10 °C, y se añadió agua (1,5 l). Se formó un sólido blanco en el fondo del reactor, y la solución se drenó. Se añadieron diclorometano (2 l) y metanol (1 l) al reactor y se calentó a temperatura de reflujo (40 °C) hasta que todos los sólidos se disolvieron. El diclorometano se destiló, mientras precipitaba un sólido blanco. La suspensión se enfrió a 10 °C, y el precipitado se filtró, se lavó con metanol y se secó. El sólido blanco se volvió a transferir al reactor, y se añadieron diclorometano (2 l) y metanol (1 l). La mezcla se calentó a temperatura de reflujo, y el diclorometano se destiló. La suspensión se enfrió a 10 °C, y el precipitado se filtró y se lavó con metanol. La pasta húmeda se secó en un horno al vacío a 100 °C durante 16 h para dar un polvo blanco y seco (138 g, 32 % de rendimiento, 280-285 °C de p.f.). RMN ³¹P(162 MHz, CDCl₃): δ 33,76 ppm; RMN ¹H

(400 MHz, CDCl₃): δ 7,88 (dd, J = 8 Hz, 2 Hz, 2H, ArH), 7,83 (dd, J = 7,6 Hz, 1,2 Hz, 2H, ArH), 7,66-7,61 (m, 4H, ArH), 7,41-7,34 (m, 4H, ArH), 7,22 (m, 2H, ArH), 7,14 (dd, J = 8 Hz, 1,2 Hz, 2H, ArH), 3,30 (m, 4H).

Ejemplo 4

5 Uso de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina en laminado epoxi (4 % de contenido de fósforo)

10 En general, todas las soluciones madre de resina avanzada, agente de curado y promotor se prepararon y se almacenaron por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina novolaca de epoxi fenol al 85 % en peso, DEN® 438-EK85, que contiene el 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de The Dow Chemical Company. Se obtuvo el agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina novolaca disolviendo el 50 % en peso de SD-1702 en el 50 % en peso de disolvente MEK.

15 El retardante de la llama del Ejemplo 1 (6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina) que contiene el 13,5 % en peso de P se molió usando una trituradora de granos de café para reducir el tamaño de partícula del compuesto hasta un d₅₀ de 6 μm aproximadamente (distribución bimodal) antes de combinar con el polímero. Se preparó una mezcla de resina retardante de la llama que contiene el 4,0 % en peso de P mezclando 6,31 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 6,30 g de solución SD-1702 al 50 % en peso, 3,59 g de retardante de la llama, 0,060 g de promotor 2-fenilimidazol (aproximadamente 1,1 ml de una solución que contiene 0,277 g de 2PhI en 50 ml de MEK). La relación de novolaca a promotor era de 525 aproximadamente. El retardante de la llama era insoluble en la solución de resina hasta entrar en contacto con la placa de gel caliente, en la que se disolvió completamente a alta temperatura. Se añadieron 0,5-1 ml aproximadamente de la mezcla de resina a una placa de curado caliente (Thermo-Electric Company) a 162-164 °C aproximadamente. Un abatelenguas se partió longitudinalmente por la mitad, y la mitad del abatelenguas se usó para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se apreció rigidez para a continuación levantar la resina con la parte plana del abatelenguas hasta que se detuvo la formación de hilos. El tiempo de gelificación fue de 4 minutos y 43 segundos, determinado por el momento en el que ya no se pudo extraer "hilos" de resina de la mezcla de resina y el epoxi se volvió "seco al tacto".

30 Se preparó un barniz de resina retardante de la llama más grande que contiene el 4,0 % en peso de P en un recipiente de vidrio de boca ancha de 227,30 ml (8 oz) añadiendo 63,14 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 63,00 g de solución SD-1702 al 50 % en peso, 35,92 g de retardante de la llama y 0,060 g de promotor de 2-fenilimidazol. A la solución de resina se le añadieron 30 g más de MEK. La mezcla de resina se mezcló completamente usando un mezclador de alta cizalladura agitado a 6000 rpm durante 15 minutos aproximadamente.

35 Se cortó un tejido de vidrio entretejido (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) en un cuadrado de 27,94 cm (11 pulgadas) por 27,94 cm (11 pulgadas) de un rollo grande y se grapó a soportes de madera (30,48 cm (12 pulgadas) de largo, 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 0,16 cm (1/16 pulgadas) de espesor) sobre los extremos superior e inferior del tejido. Los soportes de madera tenían orificios en las esquinas para insertar sujetapapeles en un extremo y colgar el tejido en el horno de fase B. La fase A, o barniz de la resina, se aplicó sobre la parte anterior y posterior del tejido. Los sujetapapeles se abrieron y se insertaron en ambos orificios de un soporte de madera. El tejido saturado con resina se colgó en soportes de aluminio en una campana de extracción de laboratorio y se dejó escurrir durante un minuto aproximadamente antes de colgarlo en un horno de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) pre-calentado (a 170 °C) durante 3 minutos y 50 segundos. Los bordes de los preimpregnados de fase B se retiraron reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,40 cm (10 pulgadas) por 25,40 cm (10 pulgadas). La lámina se cortó en cuatro láminas de 12,70 cm (5 pulgadas) por 12,70 cm (5 pulgadas) y se pesó antes de apilar las cuatro capas de preimpregnados entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,32 cm (1/8 pulgadas) de espesor, y dimensiones cuadradas de 30,48 cm (12 pulgadas) por 30,48 cm (12 pulgadas)). El laminado se formó en la prensa caliente a 34.500 kPa manométricos (5000 psig) durante 1 hora. El laminado resultante tenía 0,09 cm (0,034 pulgadas) de espesor, contenía el 45 % de resina y sufrió un desbordamiento de resina del 13 % en peso durante el prensado. Del laminado se cortaron cinco cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho usando una sierra de diamante, y los extremos de los cupones se pulieron con papel de lija. La inflamabilidad de los cupones se sometió a ensayo mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94, dando como resultado una calificación V-0 con un tiempo de combustión total de 32 segundos para las dos igniciones sobre los cinco cupones.

Ejemplo 5

60 Uso de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina en laminado epoxi (contenido de fósforo del 3 %)

65 En general, todas las soluciones madre de resina avanzada, agente de curado y promotor se prepararon y se almacenaron por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina novolaca de epoxi fenol al 85 % en peso, DEN® 438-EK85, que contiene el 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de The Dow Chemical Company. Se obtuvo el agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina novolaca disolviendo el 50 % en peso de SD-1702 en el 50 % en peso de disolvente MEK.

El retardante de la llama del Ejemplo 1 (6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodii)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina) que contiene el 13,5 % en peso de P se molió usando una trituradora de granos de café para reducir el tamaño de partícula del compuesto hasta un d_{50} de 6 μm aproximadamente (distribución bimodal) antes de combinar con el polímero. Se preparó una mezcla de resina retardante de la llama que contiene el 3,0 % en peso de P mezclando 126,3 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 126,0 g de solución SD-1702 al 50 % en peso, 48,8 g de retardante de la llama, 0,12 g de promotor 2-fenilimidazol. La relación de novolaca a promotor era de 525 aproximadamente. El retardante de la llama era insoluble en la solución de resina hasta entrar en contacto con la placa de gel caliente, en la que se disolvió completamente a alta temperatura. Se añadieron 0,5-1 ml aproximadamente de la mezcla de resina a una placa de curado caliente (Thermo-Electric Company) a 162-164 °C aproximadamente. Un abatelenguas se partió longitudinalmente por la mitad, y la mitad del abatelenguas se usó para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se apreció rigidez para a continuación levantar la resina con la parte plana del abatelenguas hasta que se detuvo la formación de hilos. El tiempo de gelificación fue de 4 minutos y 22 segundos, determinado por el momento en el que ya no se pudo extraer "hilos" de resina de la mezcla de resina y el epoxi se volvió "seco al tacto". Se añadieron 70 g más de MEK a la solución de resina. La mezcla de resina se mezcló completamente usando un mezclador de alta cizalladura agitado a 6000 rpm durante 15 minutos aproximadamente.

Se cortó un tejido de vidrio entretejido (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) en un cuadrado de 27,94 cm (11 pulgadas) por 27,94 cm (11 pulgadas) de un rollo grande y se grapó a soportes de madera (30,48 cm (12 pulgadas) de largo, 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 0,16 cm (1/16 pulgadas) de espesor) sobre los extremos superior e inferior del tejido. Los soportes de madera tenían orificios en las esquinas para insertar sujetapapeles en un extremo y colgar el tejido en el horno de fase B. La fase A, o barniz de la resina, se aplicó sobre la parte anterior y posterior del tejido. Los sujetapapeles se abrieron y se insertaron en ambos orificios de un soporte de madera. El tejido saturado con resina se colgó en soportes de aluminio en una campana de extracción de laboratorio y se dejó escurrir durante un minuto aproximadamente antes de colgarlo en un horno de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) pre-calentado (a 170 °C) durante 3 minutos y 30 segundos. Los bordes de los preimpregnados de fase B se retiraron reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,40 cm (10 pulgadas) por 25,40 cm (10 pulgadas). La lámina se cortó en cuatro láminas de 12,70 cm (5 pulgadas) por 12,70 cm (5 pulgadas) y se pesó antes de apilar las cuatro capas de preimpregnados entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,32 cm (1/8 pulgadas) de espesor, y dimensiones cuadradas de 30,48 cm (12 pulgadas) por 30,48 cm (12 pulgadas)). El laminado se formó en la prensa caliente a 34.500 kPa manométricos (5000 psig) durante 1 hora. El laminado resultante tenía 0,09 cm (0,037 pulgadas) de espesor, contenía el 49 % de resina y sufrió un desbordamiento de resina del 3 % en peso durante el prensado. Del laminado se cortaron cinco cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho usando una sierra de diamante, y los extremos de los cupones se pulieron con papel de lija. La inflamabilidad de los cupones se sometió a ensayo mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94, dando como resultado una calificación V-1 con un tiempo de combustión total de 56 segundos para las dos igniciones sobre los cinco cupones. Ninguna combustión individual superó los 10 segundos.

Ejemplo 6

Uso de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-butanodii)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina en laminado epoxi

En general, todas las soluciones madre de resina avanzada, agente de curado y promotor se prepararon y se almacenaron por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina novolaca de epoxi fenol al 85 % en peso, DEN® 438-EK85, que contiene el 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de The Dow Chemical Company. Se obtuvo el agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina novolaca disolviendo el 50 % en peso de SD-1702 en el 50 % en peso de disolvente MEK.

El retardante de la llama del Ejemplo 2 (6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-butanodii)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina) que contiene el 12,7 % en peso de P se molió usando una trituradora de granos de café hasta un tamaño de partícula promedio de 29,1 μm ($d_{50} = 23,7 \mu\text{m}$). Se preparó una mezcla de resina retardante de la llama que contiene el 4,0 % en peso de P mezclando 6,31 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 6,30 g de solución SD-1702 al 50 % en peso, 3,91 g de retardante de la llama, 0,008 g de promotor 2-fenilimidazol (aproximadamente 1,4 ml de una solución que contiene 0,280 g de 2-PhI en 50 ml de MEK). La relación de novolaca a promotor era de 378 aproximadamente. Se añadieron 0,5-1 ml aproximadamente de la mezcla de resina a una placa de curado caliente (Thermo-Electric Company) a 162-164 °C aproximadamente. El retardante de la llama era insoluble en la solución de resina hasta entrar en contacto con la placa de gel caliente, en la que se disolvió completamente a alta temperatura. Un abatelenguas se partió longitudinalmente por la mitad, y la mitad del abatelenguas se usó para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se apreció rigidez para a continuación levantar la resina con la parte plana del abatelenguas hasta que se detuvo la formación de hilos. El tiempo de gelificación fue de 5 minutos y 3 segundos, determinado por el momento en el que ya no se pudo extraer "hilos" de resina de la mezcla de resina y el epoxi se volvió "seco al tacto".

Se preparó un barniz de resina retardante de la llama más grande que contiene el 4,0 % en peso de P en un recipiente de vidrio de boca ancha de 227,30 ml (8 oz) añadiendo 63,14 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 63,00 g de solución SD-1702 al 50 % en peso, 39,08 g de retardante de la llama y 0,083 g de promotor de 2-

fenilimidazol. A la solución de resina se le añadieron 52 g más de MEK. La mezcla de resina se mezcló completamente usando un mezclador de alta cizalladura agitado a 6000 rpm durante 15 minutos aproximadamente.

5 Se cortó un tejido de vidrio entretejido (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) en un cuadrado de 27,94 cm (11 pulgadas) por 27,94 cm (11 pulgadas) de un rollo grande y se grapó a soportes de madera (30,48 cm (12 pulgadas) de largo, 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 0,16 cm (1/16 pulgadas) de espesor) sobre los extremos superior e inferior del tejido. Los soportes de madera tenían orificios en las esquinas para insertar sujetapapeles en un extremo y colgar el tejido en el horno de fase B. La fase A, o barniz de la resina, se aplicó sobre la parte anterior y posterior del tejido. Los sujetapapeles se abrieron y se insertaron en ambos orificios de un soporte de madera. El
10 tejido saturado con resina se colgó en soportes de aluminio en una campana de extracción de laboratorio y se dejó escurrir durante un minuto aproximadamente antes de colgarlo en un horno de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) pre-calentado (a 170 °C) durante 3 minutos y 40 segundos. Los bordes de los preimpregnados de fase B se retiraron reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,40 cm (10 pulgadas) por 25,40 cm (10 pulgadas). La lámina se cortó en cuatro láminas de 12,70 cm (5 pulgadas) por 12,70 cm (5 pulgadas) y se pesó antes de apilar las cuatro capas de preimpregnados entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,32 cm (1/8 pulgadas) de espesor, y dimensiones cuadradas de 30,48 cm (12 pulgadas) por 30,48 cm (12 pulgadas)). El laminado se formó en la prensa caliente a 34.500 kPa manométricos (5000 psig) durante 1 hora. El laminado resultante tenía 0,09 cm (0,035 pulgadas) de espesor, contenía el 46 % de resina y sufrió un desbordamiento de resina del 4 % en peso durante el prensado. Del laminado se cortaron cinco
20 cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho usando una sierra de diamante, y los extremos de los cupones se pulieron con papel de lija. La inflamabilidad de los cupones se sometió a ensayo mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94, dando como resultado una calificación V-0 con un tiempo de combustión total de 30 segundos para las dos igniciones sobre los cinco cupones.

25 Ejemplo 7

Uso de 6,6'-dióxido de 6,6'-(p-xilenodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina en laminado epoxi

30 En general, todas las soluciones madre de resina avanzada, agente de curado y promotor se prepararon y se almacenaron por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina novolaca de epoxi fenol al 85 % en peso, DEN® 438-EK85, que contiene el 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de The Dow Chemical Company. Se obtuvo el agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina novolaca disolviendo el 50 % en peso de SD-1702 en el 50 % en peso de disolvente MEK.

35 El retardante de la llama del Ejemplo 3 (6,6'-dióxido de 6,6'-(p-xilenodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina) que contiene el 11,6 % en peso de P se molió usando una trituradora de granos de café hasta un tamaño de partícula promedio de 16,3 µm ($d_{50} = 15,7 \mu\text{m}$). Se preparó una mezcla de resina retardante de la llama que contiene el 4,0 % en peso de P mezclando 6,31 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 6,30 g de solución SD-1702 al 50 % en peso, 4,49 g de retardante de la llama, 0,008 g de promotor 2-fenilimidazol (aproximadamente 1,4 ml de una solución que
40 contiene 0,280 g de 2-PhI en 50 ml de MEK). La relación de novolaca a promotor era de 378 aproximadamente. El retardante de la llama era insoluble en la solución de resina hasta entrar en contacto con la placa de gel caliente, en la que se disolvió completamente a alta temperatura. Se añadieron 0,5-1 ml aproximadamente de la mezcla de resina a una placa de curado caliente (Thermo-Electric Company) a 162-164 °C aproximadamente. Un abatelenguas se partió longitudinalmente por la mitad, y la mitad del abatelenguas se usó para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se apreció rigidez para a continuación levantar la resina con la parte plana del abatelenguas hasta que se detuvo la formación de hilos. El tiempo de gelificación fue de 4 minutos, determinado por el momento en el que ya no se pudo extraer "hilos" de resina de la mezcla de resina y el epoxi se volvió "seco al tacto".

50 Se preparó un barniz de resina retardante de la llama más grande que contiene el 4,0 % en peso de P en un recipiente de vidrio de boca ancha de 227,30 ml (8 oz) añadiendo 63,14 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 63,00 g de solución SD-1702 al 50 % en peso, 44,92 g de retardante de la llama y 0,083 g de promotor de 2-fenilimidazol. A la solución de resina se le añadieron 36 g más de MEK. La mezcla de resina se mezcló completamente usando un mezclador de alta cizalladura agitado a 6000 rpm durante 15 minutos aproximadamente.

55 Se cortó un tejido de vidrio entretejido (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) en un cuadrado de 27,94 cm (11 pulgadas) por 27,94 cm (11 pulgadas) de un rollo grande y se grapó a soportes de madera (30,48 cm (12 pulgadas) de largo, 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 0,16 cm (1/16 pulgadas) de espesor) sobre los extremos superior e inferior del tejido. Los soportes de madera tenían orificios en las esquinas para insertar sujetapapeles en un extremo y colgar el tejido en el horno de fase B. La fase A, o barniz de la resina, se aplicó sobre la parte anterior y posterior del tejido. Los sujetapapeles se abrieron y se insertaron en ambos orificios de un soporte de madera. El
60 tejido saturado con resina se colgó en soportes de aluminio en una campana de extracción de laboratorio y se dejó escurrir durante un minuto aproximadamente antes de colgarlo en un horno de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) pre-calentado (a 170 °C) durante 3 minutos. Los bordes de los preimpregnados de fase B se retiraron reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,40 cm (10 pulgadas) por 25,40 cm (10 pulgadas). La lámina se cortó en cuatro láminas de 12,70 cm (5 pulgadas) por 12,70 cm (5 pulgadas) y se pesó antes de apilar las cuatro capas de preimpregnados entre dos capas de película de liberación Pacothane
65

(Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,32 cm (1/8 pulgadas) de espesor, y dimensiones cuadradas de 30,48 cm (12 pulgadas) por 30,48 cm (12 pulgadas)). El laminado se formó en la prensa caliente a 34.500 kPa manométricos (5000 psig) durante 10 minutos. El laminado resultante contenía el 50 % en peso de resina. Para reducir el porcentaje en peso de resina al intervalo del 42-48 %, se añadieron 15 g más de disolvente MEK a la mezcla de resina. Se siguió el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente para formar un laminado que tenía 0,08 cm (0,033 pulgadas) de espesor, contenía el 46 % de resina y sufrió un desbordamiento de resina del 13 % en peso durante el prensado. Del laminado se cortaron cinco cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho usando una sierra de diamante, y los extremos de los cupones se pulieron con papel de lija. La inflamabilidad de los cupones se sometió a ensayo mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94, dando como resultado una calificación V-0 con un tiempo de combustión total de 43 segundos para las dos igniciones sobre los cinco cupones.

Ejemplo comparativo 8

15 Laminado de resina epoxi con DOPO (10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno)

El DOPO es un compuesto retardante de la llama que contiene fósforo usado habitualmente en la reacción con epoxi para formar laminados en aplicaciones de placas de circuitos. Un matraz de fondo redondo de varias bocas y 500 ml recubierto parcialmente con camisa (y al vacío) se cargó con 240,4 g (1,34 equivalentes) de resina epoxi de novolaca DEN 438. Se bombeó aceite caliente (110 °C) procedente de un baño de circulación a través de la camisa para reducir la viscosidad de la resina. Una vez que la resina se volvió fluida, se agitó a 160 rpm con una paleta de teflón en forma de media luna. A la resina agitada se le añadieron 0,3 g de una solución al 85 % de acetato de etiltrifenilfosfonio (catalizador) en metanol. La transferencia se completó con 0,5 ml de metanol aproximadamente. A continuación el aceite se calentó a 120 °C para incrementar la temperatura del reactor hasta 99 °C. Se añadieron dos fracciones, cada una de 90,1 g (0,42 equivalentes), de DOPO al reactor. La suspensión espesa y blanca resultante se calentó incrementando lentamente la temperatura del aceite hasta 180 °C aproximadamente en 2 horas. Se tomó una muestra, que tenía un peso medido equivalente de epoxi de 392. La temperatura del reactor se redujo, mientras se añadían simultáneamente 83 g de 2-butanona. La solución espesa se agitó durante 30 minutos a 78-80 °C para disolver la resina epoxi que contiene fósforo. Se usó un condensador de reflujo refrigerado por agua para minimizar las pérdidas de disolvente. La resina epoxi que contiene fósforo resultante (2,7 % en peso de P, 428 g) se transfirió a un recipiente de boca ancha.

En general, todas las soluciones madre de resina avanzada, agente de curado y promotor se prepararon y se almacenaron por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo el agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina novolaca disolviendo el 50 % en peso de SD-1702 en el 50 % en peso de disolvente MEK.

En un vaso de precipitados desechable de 400 ml se pesaron con precisión 100 g (72,4 % en peso de resina) de la solución de resina epoxi de novolaca DEN 438, avanzada previamente con DOPO y diluida con 2-butanona en el Ejemplo 5. A la resina se le añadieron 38,4 g de solución SD-1702 al 50 % en peso y 0,063 g de 2-fenilimidazol disueltos en 1,3 g de MEK. La relación de novolaca a promotor era de 525 aproximadamente. La mezcla se agitó vigorosamente para dar una solución de color amarillo claro. Se añadieron 0,5-1 ml aproximadamente de la solución de resina a una placa de curado caliente (Thermo-Electric Company) a 162-164 °C aproximadamente. Un abatelenguas se partió longitudinalmente por la mitad, y la mitad del abatelenguas se usó para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se apreció rigidez para a continuación levantar la resina con la parte plana del abatelenguas hasta que se detuvo la formación de hilos. El tiempo de gelificación fue de 5 minutos y 5 segundos, determinado por el momento en el que ya no se pudo extraer "hilos" de resina de la mezcla de resina y el epoxi se volvió "seco al tacto".

La solución de resina/agente de curado se aplicó con una brocha a una pieza de 27,94 cm por 27,94 cm (11" x 11") de tela de vidrio JPS 7628 Fiber Glass Cloth que tiene un acabado CS-718. Se usó una pieza de 30,48 cm x 2,54 cm x 0,16 cm (12" x 1" x 1/16") de pino para aguantar cada extremo de la tela. Cada trozo de la tela tratada se suspendió en un horno de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) a 170 °C durante un periodo de tiempo de entre 3 minutos y 45 segundos y 3 minutos y 55 segundos ("fase B") para curar parcialmente la resina. Los bordes del preimpregnado de fase B se retiraron reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,40 cm (10 pulgadas) por 25,40 cm (10 pulgadas). La lámina se cortó en cuatro láminas de 12,70 cm (5 pulgadas) por 12,70 cm (5 pulgadas) y se pesó antes de apilar las cuatro capas de preimpregnados entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,32 cm (1/8 pulgadas) de espesor, y dimensiones cuadradas de 30,48 cm (12 pulgadas) por 30,48 cm (12 pulgadas)). El laminado se formó en la prensa caliente a 190 °C y 34.500 kPa manométricos (5000 psig) durante 1 hora. El espesor del laminado resultante estaba entre 0,07 cm (0,029 pulgadas) y 0,10 cm (0,041 pulgadas), que contiene entre el 37 % en peso de resina y el 53 % en peso de resina y sufrió un desbordamiento de resina de entre el 3 % y el 26 % en peso durante el prensado. El contenido de fósforo después de la curación era del 3 % en peso aproximadamente. Del laminado se cortaron cinco cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho usando una sierra de diamante, y los extremos de los cupones se pulieron con papel de lija. La inflamabilidad de los cupones se sometió a ensayo mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94, dando como resultado una calificación V-0 con unos tiempos de

combustión totales que oscilan entre 21 y 48 segundos para las dos igniciones en cada grupo de los cinco cupones.

Ejemplo comparativo 9

5 Preparación de laminado a partir de una resina epoxi de novolaca DEN 438 sin retardante de la llama

En general, todas las soluciones madre de resina avanzada, agente de curado y promotor se prepararon y se almacenaron por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina novolaca de epoxi fenol al 85 % en peso, DEN® 438-EK85, que contiene el 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de The Dow Chemical Company. Se obtuvo el agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina novolaca disolviendo el 50 % en peso de SD-1702 en el 50 % en peso de disolvente MEK.

Se preparó una mezcla de resina que no contiene retardante de la llama mezclando 113,64 g de solución DEN 438 al 85 % en peso, 113,40 g de solución SD-1702 al 50 % en peso y 0,0705 g de promotor 2-fenilimidazol en un vaso de precipitados de plástico desechable de 400 ml. La relación de novolaca a promotor era de 804 aproximadamente. Se añadieron 0,5-1 ml aproximadamente de la solución de resina a una placa de curado caliente (Thermo-Electric Company) a 162-164 °C aproximadamente. Un abatelenguas se partió longitudinalmente por la mitad, y la mitad del abatelenguas se usó para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se apreció rigidez para a continuación levantar la resina con la parte plana del abatelenguas hasta que se detuvo la formación de hilos. El tiempo de gelificación fue de 5 minutos y 30 segundos, determinado por el momento en el que ya no se pudo extraer "hilos" de resina de la mezcla de resina y el epoxi se volvió "seco al tacto".

Se cortó un tejido de vidrio entretejido (JPS 7628 Fiber Glass Cloth que tiene un acabado CS-718) en una pieza de 30,48 cm (12 pulgadas) de largo, 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 0,16 cm (1/16 pulgadas) de espesor) sobre los extremos superior e inferior del tejido. Los soportes de madera tenían orificios en las esquinas para insertar sujetapapeles en un extremo y colgar el tejido en el horno de fase B. La fase A, o barniz de la resina, se aplicó sobre la parte anterior y posterior del tejido. Los sujetapapeles se abrieron y se insertaron en ambos orificios de un soporte de madera. El tejido saturado con resina se colgó en soportes de aluminio en una campana de extracción de laboratorio y se dejó escurrir durante un minuto aproximadamente antes de colgarlo en un horno de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) pre-calentado (a 170 °C) durante de entre 4 minutos y 10 segundos y 4 minutos y 30 segundos. Los bordes de los preimpregnados de fase B se retiraron reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,40 cm (10 pulgadas) por 25,40 cm (10 pulgadas). La lámina se cortó en cuatro láminas de 12,70 cm (5 pulgadas) por 12,70 cm (5 pulgadas) y se pesó antes de apilar las cuatro capas de preimpregnados entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,32 cm (1/8 pulgadas) de espesor, y dimensiones cuadradas de 30,48 cm (12 pulgadas) por 30,48 cm (12 pulgadas)). El laminado se formó en la prensa caliente a 34.500 kPa manométricos (5000 psig) durante 1 hora. Los laminados resultantes tenían entre 0,086 cm (0,034 pulgadas) y 0,914 cm (0,036 pulgadas) de espesor, contenían entre el 44 % en peso y el 46 % en peso de resina y sufrieron un desbordamiento de resina de entre el 1 % en peso y el 18 % en peso durante el prensado. Del laminado se cortaron cinco cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho usando una sierra de diamante, y los extremos de los cupones se pulieron con papel de lija. La inflamabilidad de los cupones se sometió a ensayo mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94, dando como resultado unas calificaciones de combustión para todos los grupos de cinco cupones.

Se realizaron mediciones de la Tg del laminado de forma similar a como se describe en el método IPC-TM-650 (método 2.4.25c), usando una tasa de incremento de la temperatura de 20 °C/min en N₂ con las siguientes diferencias. Las temperaturas de mantenimiento de la isoterma fueron de 200 °C para laminados a base de resina DEN-438, de 220 °C para laminados a base de NPCN-703 y de 250 °C para laminados a base de NPCN-703 sin retardante de la llama. Se usó el *software* de análisis de TA Instrument para determinar la temperatura de transición vítrea. En algunos casos se realizó un tercer barrido para determinar las ΔTg entre el primer, segundo y tercer barrido. Se usó una sierra de perforación para perforar discos de muestra del laminado de un tamaño adecuado para su acoplamiento dentro de bandejas convencionales de aluminio para DSC.

Los bordes de la muestra se pulieron suavemente para ajustarse a la bandeja, y la superficie de mayor contacto en el laminado se colocó orientada a la parte inferior de la bandeja. Se registró el peso de la muestra (~40-50 mg) y se añadió una tapa a la bandeja de muestras usando una prensa de émbolo para sellar la tapa sobre la bandeja de muestras. Se añadió una bandeja sellada vacía a la plataforma de referencia.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un instrumento TGA Q500 de TA Instruments. El TGA estaba conectado a un PC, que proporciona la interfaz de usuario y el control del sistema operativo. La escala de temperaturas se calibró usando las temperaturas certificadas de Curie de patrones de referencia de alumel y níquel. La microbalanza se calibró usando pesos de referencia certificados. Estas calibraciones se realizaron según los procedimientos recomendados por los fabricantes de los instrumentos. Las muestras contenían de 10 mg a 12 mg aproximadamente, que se calentaron a 10 °C/min en nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 500 °C en bandejas de muestra de platino. Durante la medición se guardó en el disco duro del PC un archivo con los datos sin procesar que contiene los datos del peso de muestra y la temperatura. Después de que la medición de la TGA hubo concluido, el archivo con los datos sin procesar se analizó para las temperaturas con una pérdida de peso del 1 %,

2 %, 5 %, 10 % y 50 %. Además también se calculó la pérdida de peso a 500 °C.

Comparación de laminados

- 5 Las propiedades retardantes de la llama y propiedades térmicas del laminado del Ejemplo 4 con un contenido de fósforo del 4 % en peso y el laminado del Ejemplo 5 con un contenido en fósforo del 3 % en peso se compararon con el Ejemplo comparativo 8 como se muestra a continuación en la Tabla 1. La inflamabilidad (calificaciones UL-94) de los laminados se evalúa mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94 (con V-0 que es la calificación más alta posible). El análisis termogravimétrico (TGA) y el incremento de la temperatura de transición vítrea (Tg) fue de 10 °C/min en N₂.

TABLA 1. CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS

	Ejemplo de la invención 4	Ejemplo de la invención 5	Ejemplo comparativo 8 (DOPO)	Ejemplo comparativo 9 (sin retardante de la llama)
UL-94	V-0	V-1	V-0	Combustión
Contenido de fósforo	4,0 %	3,0 %	3,0 %	0 %
Tg (temperatura de transición vítrea)	126-131 °C	136-140 °C	117-121 °C	163-172 °C
TGA con una pérdida del 5 % en peso	405-411 °C	405-411 °C	368-388 °C	407-421 °C

- 15 Normalmente, como se demuestra en el Ejemplo comparativo 8, la introducción de compuestos retardantes de la llama a base de DOPO produce una reducción en la Tg, la temperatura de transición vítrea del laminado. Una Tg inferior puede dar lugar a laminados menos estables dimensionalmente que son más difíciles de procesar en las condiciones habituales de soldadura sin plomo. Además, la estabilidad térmica (TGA) también se reduce con el DOPO. No obstante, los resultados demuestran que el laminado del Ejemplo 5 con un contenido de fósforo del 3 % en peso que contiene el retardante de la llama 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina de la presente invención consiguió una calificación V-1 sin pérdida de estabilidad térmica (TGA) también con una Tg significativamente superior que el control DOPO. El laminado del Ejemplo 4 con un contenido de fósforo del 4 % en peso tiene una calificación V-0 también con una Tg más alta y una estabilidad de temperatura TGA mucho mejor que el control DOPO.

Ejemplo 10

Uso de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina en laminado epoxi (3 % de contenido de fósforo) con molienda por inyección

- 30 Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, excepto por el uso de molienda por inyección para reducir el tamaño de partícula del compuesto de DOPO a un d₅₀ de 1,4 µm aproximadamente con una distribución del tamaño de partículas monomodal antes de combinarlo con el epoxi. La inflamabilidad de los cupones se sometió a ensayo mediante la norma ASTM D3801-06 usando una cámara de combustión Atlas UL-94, dando como resultado una calificación V-0 con un tiempo de combustión total de 45 segundos para las dos igniciones sobre los cinco cupones. Ninguna combustión individual superó los 10 segundos. Las temperaturas del TGA fueron de 360 °C, 381 °C y 404 °C para unas pérdidas de peso del 1 %, 2 % y 5 % aproximadamente. Este ejemplo muestra que la calificación de inflamabilidad mejora respecto al Ejemplo 5 reduciendo adicionalmente el tamaño de partícula del compuesto de DOPO antes de la mezcla con el epoxi.

Ejemplos 11-22

- 45 Para producir laminados en los Ejemplos 6 a 17 se usó el procedimiento utilizado en el Ejemplo 5 con la excepción de que se usó una solución de resina epoxi de tipo novolaca de o-cresol al 60 % en peso (Nan Ya NPCN-703), que contiene el 50 % en peso de 2-butanona (MEK) en lugar de la resina novolaca de epoxi fenol y en algunos ejemplos se usó sílice y/o un polifosfato de melamina (Melapur 200 (M-200) de BASF Corporation) en la mezcla de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

TABLA 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LAMINADOS DE LOS EJEMPLOS 11 22

Ej.	% en peso del Ej. 1 (DOPO)	% en peso total de P	M-200 (% en peso)	Sílice (% en peso)	Calificación UL-94	Tiempo de combustión	Tg °C (DSC)	TGA con una pérdida del 1 %	TGA con una pérdida del 2 %	TGA con una pérdida del 5 %
11	—	—	—	—	Combustión	N/D	198	348	361	382
12	22,2	3	—	—	V-1	54	156	352	368	396

ES 2 546 831 T3

Ej.	% en peso del Ej. 1 (DOPO)	% en peso total de P	M-200 (% en peso)	Sílice (% en peso)	Calificación UL-94	Tiempo de combustión	Tg °C (DSC)	TGA con una pérdida del 1 %	TGA con una pérdida del 2 %	TGA con una pérdida del 5 %
13	15,6	2,1	—	30	V-0	41	159	355	375	408
14	11,3	3	11,3	—	V-0	26	172	332	352	375
15	10	2,68	10	—	V-0	41	175	333	349	373
16	7	1,86	7	30	V-0	38	175	343	362	386
17	9,5	2,54	9,5	—	V-0	44	175	336	354	378
18	6,6	1,76	6,6	30	V-0	19	179	346	363	385
19	9	2,41	9	—	V-0	33	177	337	354	376
20	6,3	1,67	6,3	30	V-1	47*	180	339	356	378
21	8,5	2,26	8,5	—	V-1	46*	180	340	356	378
22	8	2,14	8	—	V-1	100	177	338	355	378

* Una combustión superior a 10 segundos

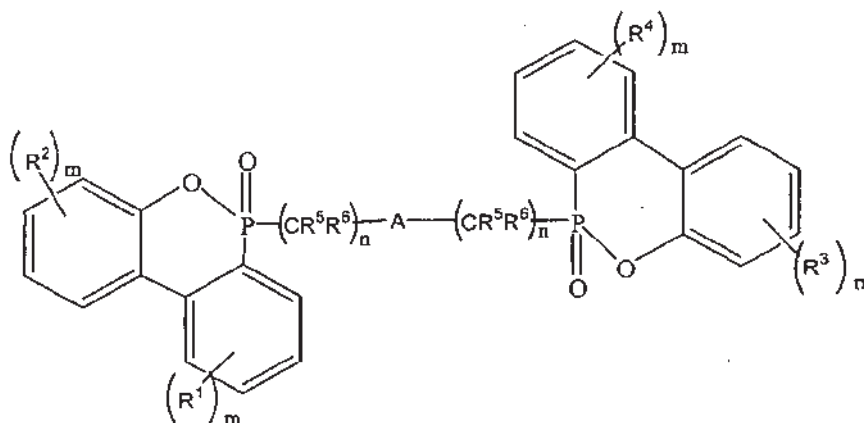
El % en peso total de P incluye fósforo de M-200

- 5 Los resultados muestran que el polifosfato de melamina incrementa significativamente la temperatura de transición vítrea (Tg), que se puede usar para aplicaciones poliméricas a alta temperatura. La incorporación de sílice prevé una formulación con el 1,8 % en peso de P que conserve una calificación V-0.
- 10 Los componentes mencionados por su nombre o fórmula química en cualquier parte de la memoria descriptiva o de las reivindicaciones, ya sea en singular o en plural, se identifican tal y como se encuentran antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, etc.). No importa qué cambios, transformaciones y/o reacciones químicas, si fuese el caso, tienen lugar en la mezcla o solución resultantes puesto que dichos cambios, transformaciones, y/o reacciones son el resultado natural de combinar los componentes especificados en las condiciones requeridas de acuerdo a esta divulgación.
- 15 Así, los componentes se identifican como ingredientes para su puesta en contacto relacionada con la realización de una operación deseada o la formación de una composición deseada. Además, incluso a pesar de que las reivindicaciones siguientes pueden hacer referencia a sustancias, componentes y/o ingredientes en presente ("comprende", "es", etc.) se hace referencia a la sustancia, componente o ingrediente tal y como se encuentra en el momento justo antes de entrar en contacto, mezclarse o combinarse con una o varias sustancias, componentes y/o
- 20 ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original debido a una reacción o transformación química durante el transcurso de las operaciones de contacto, mezcla o combinación, si se realiza de acuerdo con la divulgación y con los conocimientos de un químico, no tiene importancia práctica.
- 25 La invención descrita y reivindicada en el presente documento no está limitada en su alcance por los ejemplos y realizaciones específicos desvelados en este documento, puesto que estos ejemplos y realizaciones están destinados a ser ilustraciones de diversos aspectos de la invención. Está previsto que cualquier realización equivalente entre dentro del alcance de esta invención. De hecho, diversas modificaciones de invención además de aquellas mostradas y descritas en el presente documento serán evidentes para los expertos en la materia a partir de
- 30 la descripción siguiente. También está previsto que dichas modificaciones entren dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición epoxi retardante de la llama que comprende:

- 5 (i) un compuesto epoxi;
 (ii) un compuesto que tiene la siguiente estructura:



Fórmula I

10 en la que A es un enlace directo, arileno C₆-C₁₂, cicloalquileno C₃-C₁₂, o un cicloalquenileno C₃-C₁₂, en los que dichos cicloalquileno o cicloalquenilo pueden estar opcionalmente sustituidos con un alquilo C₁-C₆;
 15 cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₅, arilo C₆-C₁₂, aralquilo C₇-C₁₅ o alcarilo C₇-C₁₅; o R¹ y R² o R³ y R⁴ tomados juntos pueden formar un anillo cíclico saturado o insaturado, en el que dicho anillo cíclico saturado o insaturado puede estar opcionalmente sustituido con un alquilo C₁-C₆;
 cada m es independientemente 1, 2, 3 o 4;
 cada R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno o un alquilo C₁-C₆;
 20 cada n es independientemente 0, 1, 2, 3, 4 o 5;
 con la condición de que cuando A es arileno o un enlace directo, n no puede ser 0.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que ambos subíndices n son 1 o 2 y A es un enlace directo.

25 3. La composición de la reivindicación 1, en la que ambos subíndices n son 1 y A es un arileno C₆-C₁₂.

4. La composición de la reivindicación 2, en la que R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno o un alquilo C₁-C₆.

30 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de Fórmula I es 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiil)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina; 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-butanodiil)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina; o 6,6'-dióxido de 6,6'-(p-xilenodiil)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina.

35 6. La composición de la reivindicación 5, en la que el compuesto de Fórmula I es 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,4-etanodiil)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho compuesto epoxi es una resina de epoxi polifenoles derivada de bisfenol A, tetrametilbisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, tetraquisfeniloletano, polibenzoxazina, resorcinol, 4,4'-bifenilo, o dihidroxinaftileno, resinas epoxi de novolaca derivadas de novolaca de fenol/formaldehído, novolaca de cresol/formaldehído, novolaca de bisfenol A, novolaca de fenol/formaldehído modificada con bifenilo, tolueno, xileno o mesitileno o novolaca de aminotriazina; resinas epoxi heterocíclicas derivadas de p-aminofenol y ácido cianúrico, y resinas epoxi alifáticas derivadas de 1,4-butanodiol, glicerol, o dicitlopentadieno; o sus mezclas.

45 8. Una resina epoxi retardante de la llama curada que comprende la reacción de la composición de la reivindicación 6 con un agente de curado o un iniciador de la polimerización.

9. La resina de la reivindicación 8, en la que el contenido de fósforo orgánico de la composición es del 0,5 % en peso aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente en base al peso total de la resina.

50 10. La composición de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente un polifosfato de melamina.

ES 2 546 831 T3

11. La composición de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente sílice.

12. La composición de la reivindicación 8, en la que el d_{50} de partícula del compuesto de Fórmula I es inferior a 15 μm aproximadamente.

5 13. Un preimpregnado que comprende un material de refuerzo orgánico o inorgánico y la composición epoxi retardante de la llama de la reivindicación 6.

10 14. Un laminado formado a partir del preimpregnado de la reivindicación 13.

15. Una placa de un circuito impreso formada del laminado de la reivindicación 14.