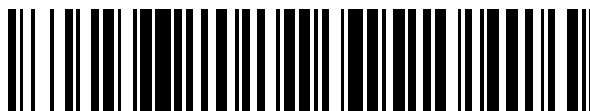


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 540**

51 Int. Cl.:

C08G 61/12 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

C08F 4/74 (2006.01)

C08F 4/80 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C09D 165/00 (2006.01)

C09J 165/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2007 E 07820279 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2064260**

54 Título: **Formulaciones que contienen benzoxazina polimerizables/curables a baja temperatura**

30 Prioridad:

21.09.2006 EP 06019761

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

10.11.2015

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**SUDO, ATSUSHI;
ENDO, TAKESHI;
TADEN, ANDREAS;
SCHÖNFELD, RAINER y
HUVER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 550 540 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

Formulaciones que contienen benzoxazina polimerizables/curables a baja temperatura

5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden al menos un catalizador de polimerización, que es un componente fluoro-orgánico y al menos un componente de benzoxazina y al uso de dichas composiciones en adhesivos, sellantes y revestimientos.

10 Con frecuencia, los dispositivos electrónicos tales como tarjetas de circuito, semiconductores, transistores y diodos están revestidos con materiales tales como resinas epoxi para su protección. Con frecuencia, dichos materiales se curan sobre la superficie de un dispositivo electrónico por medio de calor. Pero, con frecuencia, los dispositivos electrónicos son sensibles al calor, y demasiado calor puede afectar negativamente al rendimiento del dispositivo. En la práctica, también resulta problemático la elevada energía que es necesaria para calentar y/o el tiempo demasiado prolongado que resulta necesario para la reacción de polimerización y curado.

15 Además, si el material de revestimiento se contrae o se expande de forma significativa en respuesta al calor, el dispositivo al cual reviste se puede deformar. De este modo, resulta deseable desarrollar métodos para el curado de materiales de revestimiento a temperaturas relativamente bajas en períodos de tiempo cortos y desarrollar materiales de revestimiento que tengan un cambio de volumen próximo a cero tras el tratamiento térmico, para minimizar las posibilidades de daño de los dispositivos revestidos. Por tanto, constituye un esfuerzo continuo en los departamentos de investigación la búsqueda de vías para reducir la temperatura y mejorar la etapa de polimerización.

20 Se sabe que los catalizadores ácidos pueden contribuir a solucionar los problemas anteriormente mencionados. Los ácidos pueden ser catalizadores de polimerización relativamente eficaces. Dependiendo de su cantidad, puede resultar posible reducir la temperatura y mejorar la etapa de polimerización.

No obstante, en las aplicaciones prácticas, dichos ácidos fuertes puede contribuir negativamente al resultado final de la polimerización y sus propiedades prácticas. Por ejemplo, puede surgir el deterioro de la resistencia química y las propiedades físicas del material curado.

25 Por tanto, una intención especial de la presente invención es lograr buenos resultados de polimerización con catalizadores innovadores alternativos.

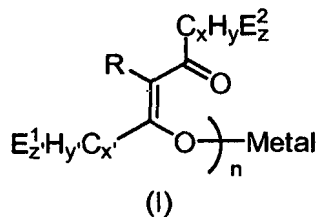
30 En referencia a los ácidos sulfónicos orgánicos, son catalizadores relativamente eficaces. El ácido sulfónico orgánico puede catalizar un proceso de polimerización suave a temperatura aceptable. De lo contrario, podría ser que la calidad del producto de polimerización y/o el material curado presentara un efecto negativo sobre el producto final. Esto podría conducir a una mayor corrosión o efectos negativos adicionales por medio del catalizador ácido. Por tanto, en las aplicaciones prácticas, resulta altamente demandado el desarrollo de alternativas para los catalizadores existentes como los citados ácidos fuertes.

35 También se sabe que los ácidos de Lewis tales como PCl_5 , $TiCl_4$, $AlCl_3$ son catalizadores altamente activos y se pueden usar también para dicha polimerización a baja temperatura. No obstante, son altamente sensibles a la humedad y provocan la formación de impurezas volátiles, tóxicas y corrosivas que, con frecuencia, hacen que el experto en la técnica evite su uso práctico.

Por tanto, también es un objetivo de la presente invención proporcionar componentes de catalizador disponibles, por medio de los cuales se pueda llevar a cabo la reacción de polimerización/curado sin peligro de descomposición del catalizador-componente y desprendimiento de sub-productos tóxicos y/o corrosivos.

40 Por tanto, el catalizador usado en la presente invención es un catalizador de polimerización, que es una alternativa de buen rendimiento con respecto a los catalizadores existentes.

El catalizador de polimerización es de acuerdo con la fórmula I



en la que $n = 1, 2, 3$ ó 4 , preferentemente 2 o 3 , y

45 E^1 así como E^2 son sustituyentes de retirada de electrones,

R es un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de C, o un grupo arilo o hidroxilo o una cadena alquílica con puente de éter, preferentemente con un número de carbonos menor de 12 o un halógeno tal como F, Cl o Br,

5 y Metal está seleccionado entre el grupo de todos los metales que sean capaces de formar complejos de metal:ligando,

y

$$2x + 1 = y + z, y$$

$$2x' + 1 = y' + z.$$

10 Bajo la denominación de sustituyente E, la presente invención comprende todos los tipos de sustituyentes de retirada de electrones. Mientras E¹ y E² pueden ser idénticos o diferentes. De acuerdo con la presente invención, esto se refiere a todos los sustituyentes que tengan un efecto (-I) y/o (-M). Los ejemplos de estos grupos son todos los tipos de grupos nitrato, sulfato, sulfónico, halogénico, carbonato, carboxilato, formiato, aldehído, ceto, acetal y grupos adicionales. En una realización preferida de la presente invención, el sustituyente E tiene un efecto (-I) y (+M). También es preferible, de acuerdo con la presente invención, disponer de al menos un sustituyente de retirada de electrones, que sea un sustituyente monovalente. Del modo más preferido, de acuerdo con la presente invención E está seleccionado entre el grupo de elementos halogénicos, en particular E es F.

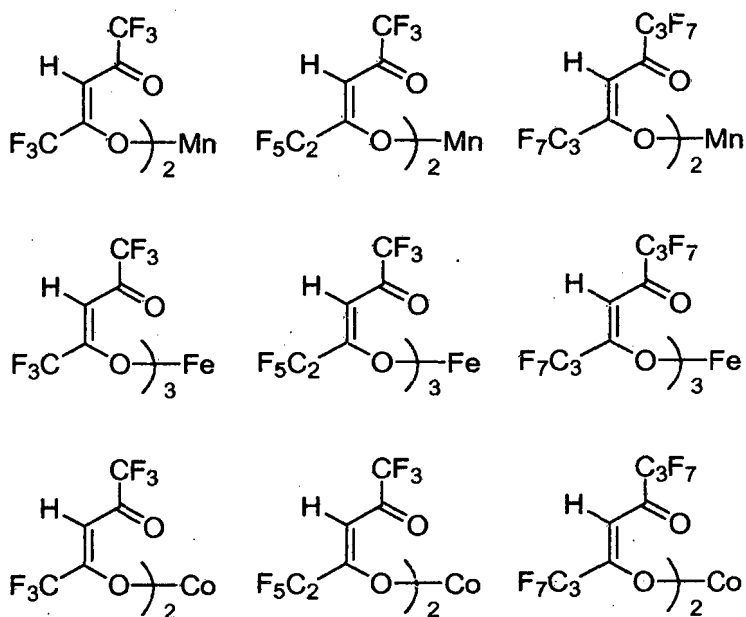
También es preferible que E¹ y E² sean idénticos.

20 Los centros metálicos preferidos (Metal) están seleccionados entre manganeso (Mn), hierro (Fe) y cobalto (Co). No obstante, centros metálicos adicionales que muestran propiedades de formación de complejos metal:ligando como los metales específicos se encuentran dentro del alcance de la presente invención. Para los fines de la presente invención, se prefieren los metales particulares del grupo de transición de los metales del sistema periódico que son capaces de formar complejos de metal:ligando.

25 Los ejemplos son metales tales como Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, In, Mn, Cu, Zn, Cd. Los metales más preferidos a la vista de la presente invención están seleccionados entre manganeso (Mn), hierro (Fe) y cobalto (Co).

También se puede mencionar que y e y' o z y z' puede también ser 0, mientras que se prefiere que x<4, x'<4, z>y, z'>y'. En particular, se prefiere que y=y'=0 y R=H.

Algunos ejemplos de dichos catalizadores son:



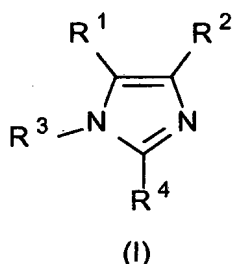
30 En una realización preferida, se pueden combinar los catalizadores con componentes catalíticos adicionales, en particular heterociclos que contienen nitrógeno y/o ácidos sulfónicos orgánicos, preferentemente en cantidades bajas.

Si se combinan heterociclos que contienen nitrógeno, estos pueden ser saturados, insaturados o aromáticos.

Además de los heterociclos tales como imidazoles, también puede resultar preferido que estos heterociclos que contienen nitrógeno sean un tiazol, un oxazol, un imidazol, una piridina, una piperidina o una pirimidina, una piperazina, un pirrol, un indol o un benzotiazolillo. Es preferible, de manera adicional, que no exista un grupo funcional ácido presente en los heterociclos que contienen nitrógeno.

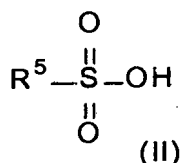
5 Del modo más preferido, el resto heterocíclico que contiene nitrógeno es un tiazol y/o un imidazol.

En particular, resulta preferido que los heterociclos que contienen nitrógeno y/o sus derivados de acuerdo con la presente invención estén seleccionados entre el grupo de imidazoles y/o derivados de imidazol con fórmula I

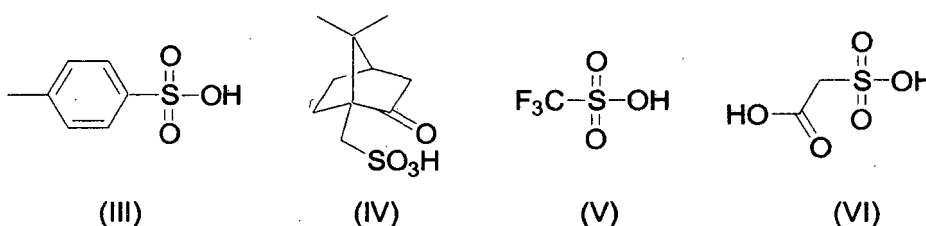


10 siendo R¹, R², R³ o R⁴ hidrógeno o hidrocarburos alifáticos o aromáticos, mientras que se prefiere especialmente que dicho imidazol esté seleccionado entre el grupo de imidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol o 1-aminoetil-2-metilimidazol.

Si se combinan los ácidos sulfónicos orgánicos, preferentemente, estos están seleccionados entre el grupo de ácidos sulfónicos de acuerdo con la fórmula II



15 en la que R⁵ preferentemente está seleccionado entre grupos aromáticos, grupos alquilo y grupos alquilo fluorados. En particular, el ácido sulfónico orgánico de la presente invención está seleccionado entre el grupo de ácidos sulfónicos de acuerdo con la fórmula III, IV, V y VI.



20 De forma adicional, es preferible que los componentes catalíticos del catalizador de polimerización sean estables frente a la humedad y el aire y, del modo más preferido, también cualesquiera componentes adicionales potenciales del catalizador de polimerización sean estables frente a la humedad y el aire (o sean tolerantes al aire y la humedad). Esto permite llevar a cabo las reacciones de polimerización/curado a baja temperatura sin descomposición del catalizador-componente tras la exposición a la humedad y aire.

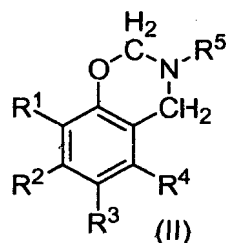
25 El objetivo de la presente invención es una composición apta para curado que comprende al menos un catalizador de polimerización como se ha descrito anteriormente en combinación con al menos un componente de benzoxazina como componente apto para polimerización.

30 Es preferible que la composición apta para curado se pueda usar para formar una composición de polibenzoxazina (PBO). La composición PBO preferida contiene una PBO y un catalizador de acuerdo con la presente invención y, opcionalmente, una resina epoxi y/o una resina fenólica.

Un ejemplo de resina epoxi es una novolaca de cresol epoxi. La composición de moldeo puede incluir, por ejemplo, de 0,5 % en peso a 7,0 % en peso, preferentemente de 1,5 % en peso a un 3,5 % en peso de la resina epoxi.

Un ejemplo de resina fenólica es una novolaca fenólica. La composición de moldeo puede incluir, por ejemplo, de 0,1 % en peso a 3,0 % en peso, preferentemente de 0,3 % en peso a 1,5 % en peso de la resina fenólica.

En particular, al menos un componente apto para polimerización de acuerdo con la presente invención es un componente de benzoxazina, en particular un componente de acuerdo con la fórmula II:



5 en la que
 R⁵ es un grupo aromático o alquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado, preferentemente R⁵ es un grupo aromático;

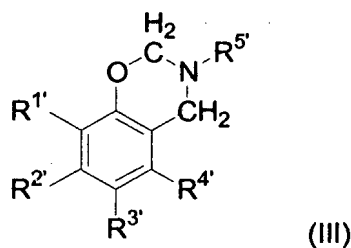
10 R¹, R², R³, R⁴ están seleccionados de forma independiente entre hidrógeno y grupo aromático o alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido;

Mientras R¹ y R² o R² y R³ o R³ y R⁴ pueden formar opcionalmente una estructura cíclica.

Es preferible que si uno o más de R¹, R², R³, R⁴ o R⁵ en el componente de benzoxazina de acuerdo con la fórmula II son cadenas alquílicas, estas cadenas alquílicas tengan un número de carbono de menos de 12.

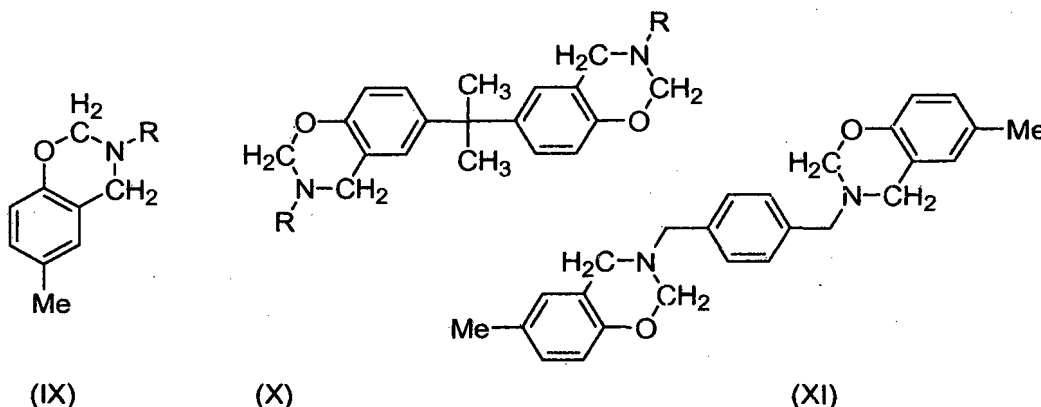
15 En particular se pueden usar las polibenzoxazinas (PBO), para proporcionar un revestimiento de dispositivos electrónicos tales como tarjetas de circuitos y semiconductores. Las composiciones de PBO preferidas tienen elevada temperatura de transición vítrea, buenas propiedades eléctricas (por ejemplo, constante dieléctrica), baja inflamabilidad y porcentaje de contracción y expansión tras desmoldado, poscurado y enfriamiento próximo a cero.

Preferentemente, en al menos un componente de benzoxazina de acuerdo con la fórmula II existe al menos uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ que comprende otra estructura de benzoxazina representada como



20 en la que R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'} y R^{5'} están seleccionados de forma independiente entre hidrógeno, grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido y grupo aromático.

Es preferible que la presente composición de invención comprenda al menos un componente de benzoxazina seleccionado entre



5 en la que R es un grupo aromático o alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido y preferentemente R es un grupo aromático:

En una composición preferida, es preferible que la relación molar entre dicho uno o más componente(s) apto(s) para polimerización de acuerdo con la presente invención y el(los) catalizador(es) de polimerización de acuerdo con la presente invención sea de 90:10 a 99,9:0,1, preferentemente de 95:5 a 99,5:0,5.

10 Se pueden preparar las composiciones de moldeo que contienen benzoxazina por medio de cualesquiera métodos convencionales. Por ejemplo, los ingredientes (incluyendo resinas y otros aditivos) se pueden moler de forma fina, se pueden mezclar en seco, se pueden densificar en un molino de rodillos diferencial y posteriormente se pueden someter a granulación. La composición de moldeo, como se ha descrito anteriormente, se puede usar para revestir dispositivos electrónicos tales como semiconductores o tarjetas de circuito. Se pueden moldear las composiciones preparadas por medio de cualquier aparato de moldeo apropiado. Un ejemplo de dicho aparato es una prensa de transferencia equipada con un moldeo de multi-cavidad. Para más detalle sobre los métodos de preparación de las composiciones de moldeo y para el revestimiento de dispositivos electrónicos, véase la patente de Estados Unidos N° 5.476.716.

A continuación, se presentan algunos ejemplos de otros aditivos que se pueden incluir en la composición de moldeo y los intervalos preferidos de su porcentaje en peso en la composición:

20 (1) Un retardador de llama tal como un retardador de llama de novolaca epoxi bromado (por ejemplo, BREN, disponible en Nippon Kayaku). La composición de moldeo preferida puede contener hasta 3,0 % en peso, más preferentemente, de 0,1 a 1,0 % en peso de un retardador de llama.

25 (2) Un agente sinérgico de retardador de llama tal como Sb_2O_5 o WO_3 . La composición de moldeo preferida puede contener hasta 3,0 % en peso, más preferentemente de 0,25 a 1,5 % en peso de un agente sinérgico de retardador de llama.

(3) Un material de relleno tal como sílice, silicato de calcio y óxido de aluminio. La composición de moldeo preferida puede contener de 70 a 90 % en peso, más preferentemente, de 75 a 85 % en peso de un material de relleno.

(4) Un colorante tal como un colorante de negro de carbono. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,1 a 2,0 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 1,0 % en peso de un colorante.

30 (5) Una cera o una combinación de ceras tales como cera de carnauba, cera de parafina, cera-S y cera-E. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,1 a 2,0 % en peso, más preferentemente, de 0,3 a 1,5 % en peso de una cera.

(6) Sílice pirógena tal como aerosil. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,3 a 5,0 % en peso, más preferentemente, de 0,7 a 3,0 % en peso de sílice pirógena.

35 (7) Un agente de acoplamiento tal como el agente de acoplamiento de tipo silano. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,1 a 2,0 % en peso, más preferentemente, de 0,3 a 1,0 % en peso de un agente de acoplamiento.

40 También se prefiere una composición en la que dicha composición comprenda al menos un disolvente adicional, preferentemente seleccionado entre éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos clorados, sustancias aromáticas, amidas, alcoholes, en particular seleccionado entre disolventes de tipo éster y disolventes de tipo cetona.

Cuando se alcanzan las temperaturas de curado, es preferible que las composiciones de acuerdo con la presente invención, sean aptas para curado a una temperatura de 70 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 180 °C, más preferentemente de 100 °C a 140 °C.

5 Cuando se alcanzan las presiones de curado, es preferible que las composiciones de acuerdo con la presente invención sean aptas para curado a una presión de entre 1 y 100 atm, preferentemente a presión atmosférica.

Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la presente invención comprenden de 20 % en peso a 99,9 % en peso, más preferentemente de 40 % en peso a 99,5 % en peso, del modo más preferido de 50 % en peso a 99 % en peso en peso de uno o más del(de los) componente(s) apto(s) para polimerización incluido(s), con respecto a la composición total. En el presente contexto, la presente invención comprende los valores de peso añadidos de todos los componentes de benzoxazina de la composición.

10 Otro objetivo de la presente invención es un producto de copolimerización y/o polimerización que se logra por medio de curado de una composición de acuerdo con la presente invención.

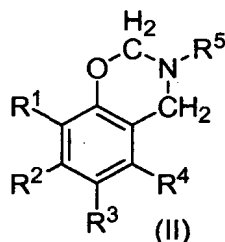
Preferentemente, el producto de copolimerización y/o polimerización de acuerdo con la presente invención comprende al menos un catalizador de polimerización de acuerdo con la presente invención.

15 Preferentemente, un producto de copolimerización y/o polimerización de acuerdo con la presente invención se puede producir por medio del uso de un intervalo de temperatura de curado de 70 °C a 250 °C, preferentemente de 100 a 180 °C, más preferentemente de 100 °C a 140 °C.

En una realización preferida, una composición y/o un producto de copolimerización y/o polimerización de acuerdo con la presente invención está en forma de un adhesivo, en cuyo caso se podría incluir uno o más promotores de adhesión, un retardador de llama, un material de relleno, un aditivo termoplástico, un diluyente reactivo o no reactivo y un tixotrópico. Además, dicho adhesivo de la invención se puede colocar en forma de película, en cuyo caso se puede incluir un soporte construido a partir de nailon, vidrio, carbono, poliéster, polialqueno, cuarzo, polibencimidazol, poliéteretercetona, poli(sulfuro de fenileno), polifenilbenzobisisoxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

25 Las composiciones de la invención y/o los productos de copolimerización y/o polimerización (y las hojas y haces preimpregnados preparados a partir de los mismos) son particularmente útiles en la unión de un material compuesto y partes metálicas, núcleo y núcleo-relleno para estructuras intercaladas y superficies de materiales compuestos, y en la fabricación y montaje de partes de materiales compuestos con fines aeroespaciales y usos finales industriales, tales como resinas de matriz para artículos compuestos reforzados con fibras, tales como resinas de matriz para su uso en hojas preimpregnadas, o como resinas de matriz para procesos avanzados, tales como moldeo por transferencia de resina e infusión de película de resina.

Otro objetivo de la presente invención es hacer uso de al menos un catalizador de polimerización de acuerdo con la presente invención, mientras que es preferible que al menos un catalizador también sea cualquier catalizador potencial que sea estable frente a la humedad y aire, en las composiciones aptas para curado que comprenden al menos un componente de benzoxazina, que en una realización preferida queda abarcado por la fórmula II:



en la que

R⁵ es un grupo aromático o alquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado, preferentemente R⁵ es un grupo aromático;

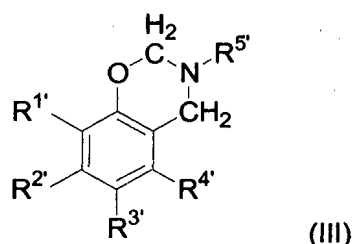
40 R¹, R², R³, R⁴ están seleccionados de forma independiente entre hidrógeno, y grupo aromático o alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido;

Mientras R¹ y R² o R² y R³ o R³ y R⁴ pueden formar opcionalmente una estructura cíclica.

Es preferible que si uno o más de R¹, R², R³, R⁴ o R⁵ en el componente de benzoxazina de acuerdo con la fórmula II son cadenas alquílicas, estas cadenas alquílicas tengan un número de carbono de menos de 12.

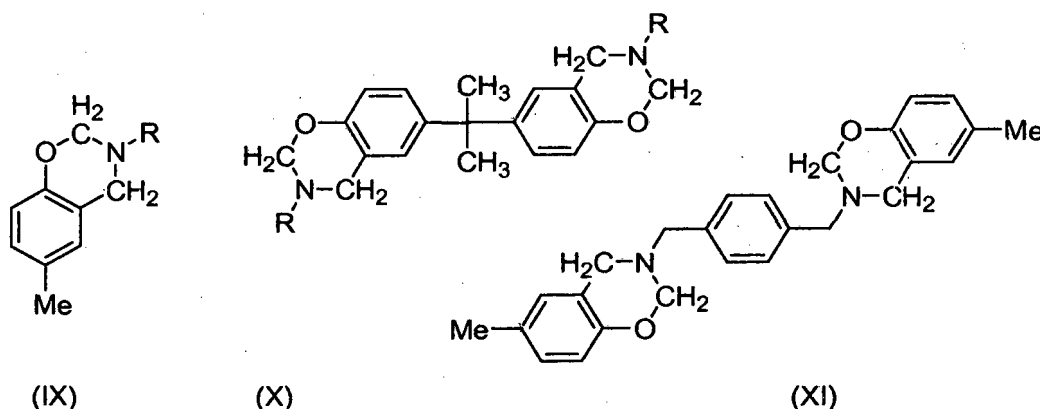
En particular se pueden usar las polibenzoxazinas (PBO), para proporcionar un revestimiento de dispositivos electrónicos tales como tarjetas de circuitos y semiconductores. Las composiciones de PBO preferidas tienen elevada temperatura de transición vítrea, buenas propiedades eléctricas (por ejemplo, constante dieléctrica), baja inflamabilidad y porcentaje de contracción y expansión tras desmoldado, poscurado y enfriamiento próximo a cero.

- 5 En otra realización preferida del uso de la invención de acuerdo con la presente invención, en al menos un componente de benzoxazina de acuerdo con la fórmula II, existe al menos uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ que comprende otra estructura de benzoxazina representada como



- 10 en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ están seleccionados de forma independiente entre hidrógeno, grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido y grupo aromático.

De acuerdo con el uso de la invención, es preferible que la composición apta para curado comprenda al menos un componente de benzoxazina seleccionado entre



- 15 en las que R es un grupo aromático o alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido y preferentemente R es un grupo aromático;

Otro uso de la invención preferido es si la relación molar entre dicho al menos un componente(s) de benzoxazina de acuerdo con la presente invención y el(los) catalizador(es) de polimerización de acuerdo con la presente invención es de 90:10 a 99,9:0,1, preferentemente de 99,5:0,5.

- 20 Se pueden preparar las composiciones de moldeo que contienen benzoxazina por medio de cualesquiera métodos convencionales. Por ejemplo, los ingredientes (incluyendo las resinas y otros aditivos) se pueden moler de forma fina, mezclar en seco, densificar en un molino de rodillos diferencial y posteriormente someter a granulación. La composición de moldeo, como se ha comentado anteriormente, se puede usar para revestir dispositivos electrónicos tales como semiconductores o tarjetas de circuito. Se pueden moldear las composiciones preparadas por medio de cualquier aparato de moldeo apropiado. Un ejemplo de dicho aparato es una prensa de transferencia equipada con un molde de multi-cavidad. Para más detalle sobre los métodos de preparación de las composiciones de moldeo y para revestir dispositivos electrónicos, véase la patente de Estados Unidos N^o. 5.476.716.

A continuación, existen algunos ejemplos de otros aditivos que se pueden incluir en la composición de moldeo y los intervalos preferidos de su porcentaje en peso en la composición:

- 30 (1) Un retardador de llama tal como un retardador de llama de novolaca epoxi bromado (por ejemplo, BREN, disponible en Nippon Kayaku). La composición de moldeo preferida puede contener hasta 3,0 % en peso, más preferentemente, de 0,1 a 1,0 % en peso de un retardador de llama.

(2) Un agente sinérgico de retardador de llama tal como Sb₂O₅ o WO₃. La composición de moldeo preferida puede contener hasta 3,0 % en peso, más preferentemente de 0,25 a 1,5 % en peso de un agente sinérgico de retardador

de llama.

(3) Un material de relleno tal como sílice, silicato de calcio y óxido de aluminio. La composición de moldeo preferida puede contener de 70 a 90 % en peso, más preferentemente, de 75 a 85 % en peso de un material de relleno.

5 (4) Un colorante tal como un colorante de negro de carbono. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,1 a 2,0 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 1,0 % en peso de un colorante.

(5) Una cera o una combinación de ceras tales como cera de carnauba, cera de parafina, cera-S y cera-E. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,1 a 2,0 % en peso, más preferentemente, de 0,3 a 1,5 % en peso de una cera.

10 (6) Sílice pirógena tal como aerosil. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,3 a 5,0 % en peso, más preferentemente, de 0,7 a 3,0 % en peso de sílice pirógena.

(7) Un agente de acoplamiento tal como el agente de acoplamiento de tipo silano. La composición de moldeo preferida puede contener de 0,1 a 2,0 % en peso, más preferentemente, de 0,3 a 1 0 % en peso de un agente de acoplamiento.

15 También se prefiere un uso de la invención en el que además de dicho al menos uno componente(s) de benzoxazina de acuerdo con la presente invención, existe al menos un disolvente adicional, preferentemente seleccionado entre éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos clorados, sustancias aromáticas, amidas, alcoholes, en particular seleccionado entre disolventes de tipo éster y disolventes de tipo cetona.

20 Cuando se alcanzan las temperaturas de curado, es preferible que la composición de acuerdo con la presente invención, sea apta para curado a una temperatura de 70 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 180 °C, más preferentemente de 100 °C a 140 °C.

Cuando se alcanzan las presiones de curado, es preferible que la composición apta para curado de acuerdo con la presente invención sea apta para curado a una presión de entre 1 y 100 atm, preferentemente a presión atmosférica.

25 En la composición a aplicar en el uso de la invención, es preferible disponer de uno o más de los componentes consiguientemente de benzoxazina en una concentración de 20 % en peso a 99,9 % en peso, más preferentemente de 40 % en peso a 99,5 % en peso, del modo más preferido de 50 % en peso a 99 % en peso, con respecto a la composición total. En este contexto, la presente invención comprende los valores de peso añadidos de todos los componentes de benzoxazina de la composición.

30 Preferentemente, las composiciones finales de acuerdo con la presente invención comprenden componentes seleccionados entre los grupos de sustancias de relleno inorgánicas preferentemente polvo de sílice, óxido de metal en forma de polvo y sustancias de relleno orgánicas o de metal en forma de polvo, preferentemente partículas de caucho y otras partículas poliméricas.

35 Es otro objetivo de la presente invención usar composiciones aptas para curado de acuerdo con la presente invención o productos de copolimerización y/o copolimerización de acuerdo con la presente invención que se pueden lograr a partir de esas composiciones de la invención, en la preparación de sellantes y/o adhesivos y/o revestimientos, preferentemente en secciones imperfectas de chip electrónico y conexiones de chip electrónico, de modo que los sellantes, adhesivos y/o revestimientos se aplican preferentemente y se endurecen entre los sustratos seleccionados entre el grupo que comprende metales, silicatos, óxidos metálicos, hormigón, madera, material de chip electrónico, material semiconductor y polímeros orgánicos.

40 En particular, las composiciones aptas para curado de acuerdo con la presente invención o un producto de copolimerización y/o polimerización de acuerdo con la presente invención que se puede lograr a partir de las composiciones de la invención se usan para una variedad de aplicaciones incluyendo aplicaciones adhesivas y moldeadas. Preferentemente, el uso de la invención va destinado a la aplicación en forma de adhesivos en los que su baja inflamabilidad resulta importante (por ejemplo, interiores de aviones, etc.) o en los que la estabilidad térmica y las propiedades físicas fácilmente modificables, tales como módulo, resistencia a la tracción y coeficiente de expansión constituyan un valor singular. Como se ha mencionado, se podrían usar también en aplicaciones rellenas o no rellenas, como resinas de matriz para artículos compuestos reforzados con fibras, como resinas de matriz para su uso en hojas preimpregnadas, o como resinas de matriz en procesos avanzados, tales como moldeo por transferencia de resina e infusión de película de resina.

50 Otro objeto de la presente invención es un método de revestimiento de un dispositivo por medio de calentamiento de la composición de acuerdo con la presente invención hasta una temperatura suficiente para curar la composición, que preferentemente comprende un monómero de benzoxazina, formando de este modo un polímero que reviste una superficie del dispositivo, que preferentemente es un dispositivo electrónico tal como un semiconductor o una tarjeta de circuito.

Otro objetivo de la presente invención es un dispositivo revestido con un producto de copolimerización y/o

polimerización de acuerdo con la presente invención. También el propio revestimiento es un objetivo de la presente invención.

En una realización preferida, el dispositivo puede ser un dispositivo electrónico tal como un semiconductor o una tarjeta de circuito.

- 5 La presente invención se ejemplifica con más detalle por medio de los Ejemplos, que se muestran a continuación.

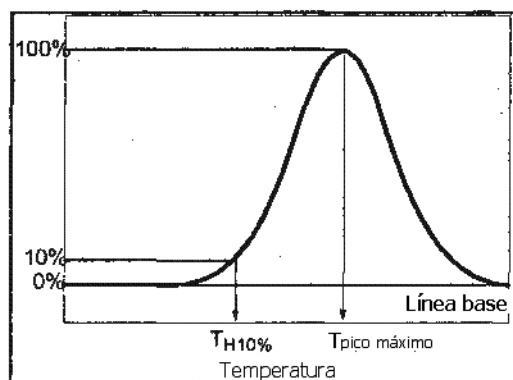
Ejemplos

I.) Una primera serie de ejemplos

Descripción general de los siguientes ejemplos:

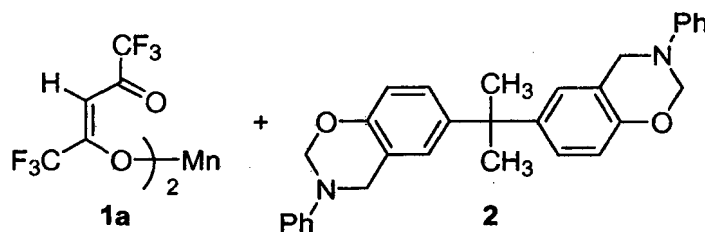
- 10 Se mezclaron un monómero de benzoxazina y un catalizador de polimerización (2,5 % en moles con respecto al resto de benzoxazina). Se colocaron aproximadamente 10 mg de la mezcla en un recipiente de aluminio y se sometieron a determinación en un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Se midió el perfil de DSC para la reacción de curado con una tasa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno. Tal y como se muestra en la Figura 1, a partir del perfil de DSC resultante, se determinaron la temperatura para el pico máximo ($T_{\text{pico máximo}}$) la temperatura de desprendimiento de 10 % de calor ($T_{\text{H10\%}}$): Esta temperatura se puede determinar más claramente que la temperatura de comienzo, que normalmente se usa para valorar la reacción de curado pero que, en ocasiones, resulta difícil de determinar). Se sometieron a ensayo los catalizadores de acuerdo con el presente procedimiento y los valores correspondientes de $T_{\text{H10\%}}$ y $T_{\text{pico máximo}}$ se muestran en la

Figura 1



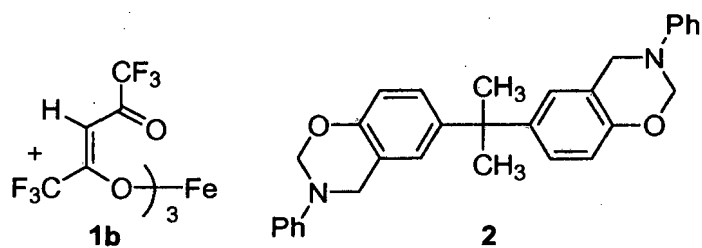
- 20 Ejemplo 1:

Como se explica, se mezclaron 2,5 % en moles de un catalizador de manganeso 1a con respecto a monómero de resto de benzoxazina 2 para obtener una mezcla homogénea. Se analizaron aproximadamente 10 mg de la mezcla por medio de DSC.



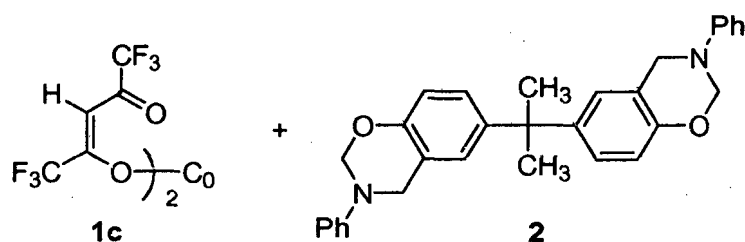
- 25 Ejemplo 2:

Se mezclaron el catalizador de hierro 1b y el monómero de benzoxazina 2, para obtener una mezcla homogénea. Se analizaron aproximadamente 10 mg de la mezcla por medio de DSC.



Ejemplo 3:

Se mezclaron el catalizador de cobalto 1c y el monómero de benzoxazina 2, para obtener una mezcla homogénea. Se analizaron aproximadamente 10 mg de la mezcla por medio de DSC.



5

Tabla 1

	catalizador	T _{H10%}	T _{pico máximo}
Ejemplo 1	1a	128	192
Ejemplo 2	1b	141	201
Ejemplo 3	1c	116	194

En cualquier caso, T_{H10%} estaba por debajo de aproximadamente 140 °C.

Ejemplos Comparativos:

- 10 Se usaron catalizadores convencionales en lugar de los catalizadores recién inventados. El monómero de benzoxazina usado fue el mismo que en los ejemplos de la invención descritos con anterioridad. Se llevaron a cabo los ensayos de acuerdo con el mismo procedimiento que para los ejemplos de la invención. Esto significa que se usó aproximadamente 2,5 % en moles del catalizador seleccionado con respecto a monómero de benzoxazina y los componentes se mezclaron para obtener una mezcla homogénea. Se colocaron aproximadamente 10 mg de la mezcla en un recipiente de aluminio y se sometieron a determinación en un calorímetro de barrido diferencial (DSC).
- 15 Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de acuerdo con los ejemplos de referencia

	catalizador	T _{10%}	T _{pico máxima}
Ejemplo Comparativo 1	sin catalizador	253	263
Ejemplo Comparativo 2	Dilaurato de dibutilestaño	243	255
Ejemplo Comparativo 3	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	237	250
Ejemplo Comparativo 4	4-etil-2-metilimidazol	209	235
Ejemplo Comparativo 5	1,8-diazabicyclo[5.4.0.]undec-7-eno	203	219

(continuación)

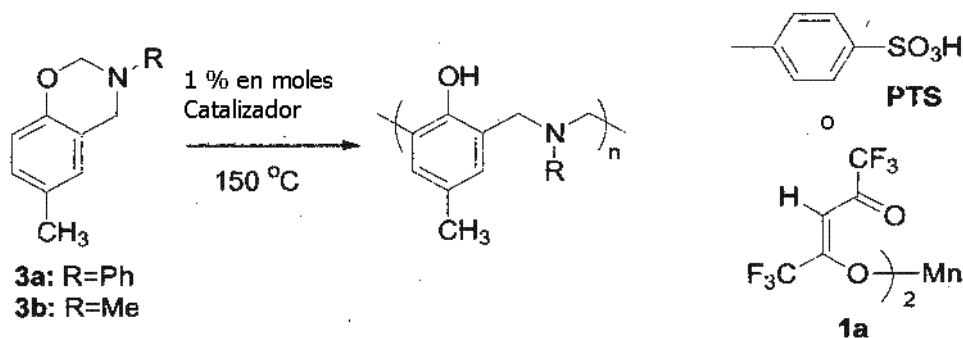
	catalizador	T _{10%}	T _{pico máxima}
Ejemplo Comparativo 6	ácido p-toluensulfónico	179	212
Ejemplo Comparativo 7	Acetilacetato de vanadio (III)	181	224
Ejemplo Comparativo 8	Acetilacetato de cromo (III)	215	238
Ejemplo Comparativo 9	Acetilacetato de manganeso (III)	183	210
Ejemplo Comparativo 10	Acetilacetato de manganeso (II)	181	209
Ejemplo Comparativo 11	Acetilacetato de hierro (III)	168	203
Ejemplo Comparativo 12	Acetilacetato de cobalto (II)	191	216
Ejemplo Comparativo 13	Acetilacetato de níquel (II)	224	242
Ejemplo Comparativo 14	Acetilacetato de cobre (II)	227	244
Ejemplo Comparativo 15	Acetilacetato de zinc (II)	194	217

Entre estos catalizadores, ácido p-toluensulfónico y acetilacetato de hierro (III) exhibieron actividades catalíticas elevadas. No obstante, T_{H10%} fue aproximadamente igual o mayor que aproximadamente 170 °C. Comparando estos resultados, los valores logrados de T_{H10%} en los Ejemplos de acuerdo con la presente invención fueron sorprendentemente reducidos. Esto es un efecto excepcional, que no cabía esperar a partir del estado de la técnica.

II.) Una segunda serie de ejemplos

Descripción de la segunda serie de ejemplos:

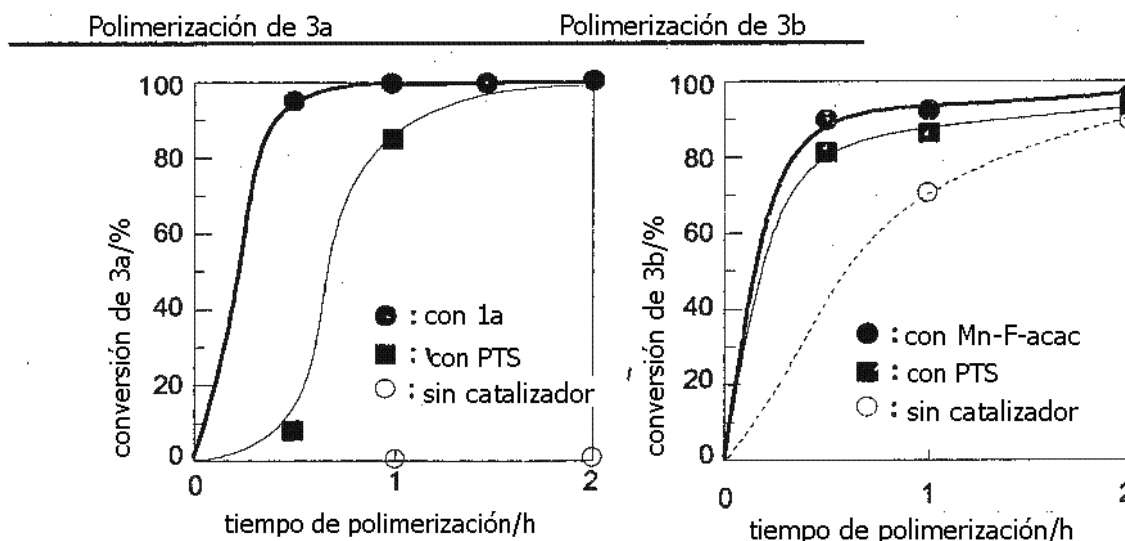
Se mezcló un **monómero de benzoxazina 3** junto con un catalizador (de 1 % en moles a 3) en un tubo de ensayo a 50 °C. A continuación, se dividió la mezcla homogénea resultante en 5 partes. Se colocaron estas partes en tubos de ensayo de forma individual y se calentaron a 150 °C en un baño de aceite.



Trascurridas 0,5 h, 1 h, 1,5 h y 2 h, se sacaron los tubos de ensayo del baño y después se analizó la sonda por medio de RMN-1H para determinar la cantidad de conversión de monómero a la duración correspondiente del tratamiento térmico. En primer lugar se llevó a cabo un experimento de acuerdo con la presente descripción con un catalizador de acuerdo con la presente invención (1a) y en un experimento posterior con ácido p-toluensulfónico (PTS) como catalizador convencional así como sin catalizador.

La Figura 1 muestra la relación de tiempo-conversión correspondiente.

Figura 1: Relación de tiempo-conversión del monómero 3 dependiendo del tiempo y tipo de catalizador:



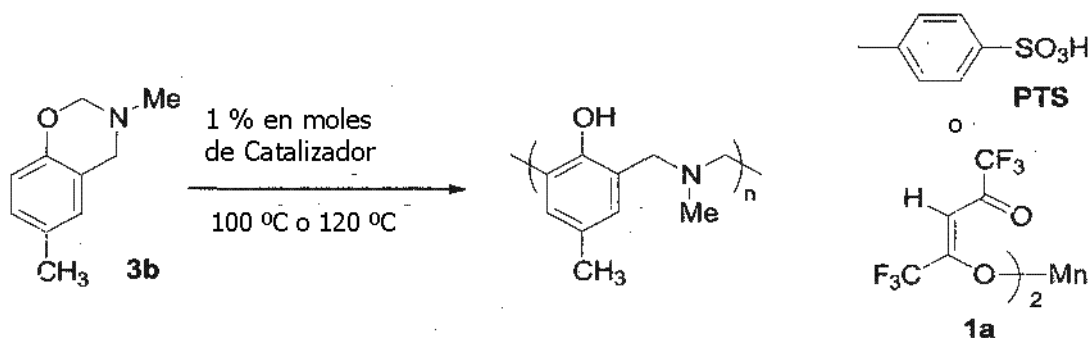
Como se puede observar a partir de los resultados documentados en la Figura 1, el catalizador de manganeso 1a exhibió una actividad catalítica marcadamente más elevada que PTS.

5 III.) Una tercera serie de ejemplos

Descripción de la tercera serie de ejemplos

Se mezcló un **monómero de benzoxazina 3b** junto con un catalizador (de 1 % en moles a 3) en un tubo de ensayo a 50 °C. A continuación, se dividió la mezcla homogénea resultante en 2 partes y se colocó en tubos de ensayo de manera individual. Se trató uno de estos tubos de ensayo durante 5 horas a 100 °C en un baño de aceite. El otro se trató durante 5 horas a 120 °C en un baño de aceite.

10



Se analizó la sonda resultante por medio de RMN-1H para determinar la cantidad de conversión de monómero tras 5 horas de tratamiento térmico. En primer lugar, se llevó a cabo un experimento de acuerdo con la presente descripción con un catalizador de acuerdo con la presente invención (1a) y un experimento posterior con ácido p-toluensulfónico (PTS) como catalizador convencional. La Tabla 3 muestra la relación de tiempo-conversión correspondiente.

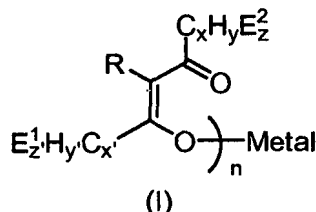
15

Tabla 3: Relación de tiempo-conversión del monómero 3b dependiendo de la temperatura y tipo de catalizador:

	Catalizador	Conversión de 3b a 100 °C, en 5 h	Conversión de 3b a 120 °C, en 5 h
Referencia	PTS	73 %	80 %
Ejemplo	Mn-F-acac 1a	84 %	89 %

REIVINDICACIONES

1.-Una composición apta para curado que comprende al menos un catalizador de polimerización de acuerdo con la fórmula I



5 en la que $n = 1, 2, 3$ o 4 , preferentemente 2 o 3 , y

E^1 así como E^2 son sustituyentes de retirada de electrones,

R es un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de C, o un grupo arilo o hidroxilo o una cadena alquílica con puente de éter, preferentemente con un número de carbono menor de 12 o un halógeno tal como F, Cl o Br,

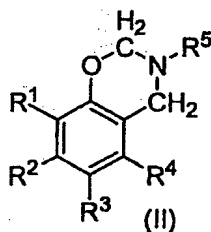
10 y Metal está seleccionado entre el grupo de todos los metales que sean capaces de formar complejos de metal:ligando y $2x + 1 = y + z$, y $2x' + 1 = y' + z'$ y

al menos un componente de benzoxazina como componente apto para polimerización.

2.- Una composición apta para curado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho catalizador de polimerización tiene $x < 4$, $x' < 4$, $z > y$, $z' > y'$.

15 3.- Una composición apta para curado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dicho catalizador de polimerización tiene $y = y' = 0$ y $R = H$.

4.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende al menos un componente de benzoxazina que queda abarcado por medio de la fórmula II:



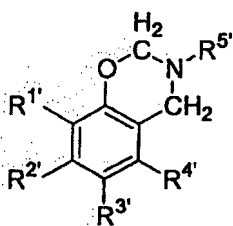
20 en la que

R^5 es un grupo aromático o alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido, preferentemente R^5 es un grupo aromático;

R^1, R^2, R^3, R^4 están seleccionados de forma independiente entre hidrógeno, y grupo aromático o alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido;

25 mientras R^1 y R^2 o R^2 y R^3 o R^3 y R^4 pueden formar opcionalmente una estructura cíclica.

5.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que existe al menos un componente de benzoxazina de acuerdo con la fórmula II con al menos uno de R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 comprendiendo otra estructura de benzoxazina representada como



(III)

en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ están seleccionados de forma independiente entre hidrógeno, grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido y grupo aromático.

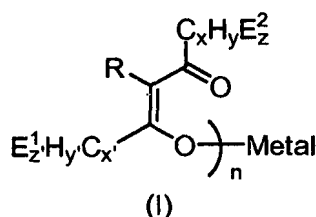
5 6.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la relación molar entre al menos un componente de benzoxazina y al menos un catalizador representado por medio de la fórmula I es de 90:10 a 99,9:0,1, preferentemente de 95:5 a 99,5:0,5.

7.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicha composición es apta para curado a una temperatura de 70 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 180 °C, más preferentemente de 100 °C a 140 °C.

10 8.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el componente de benzoxazina constituye de 20 % en peso a 99,9 %, preferentemente de 50 % a 99 % en peso, basado en la composición total.

9.- Un producto de polimerización y/o copolimerización disponible por medio de curado de una composición de acuerdo con cualquier reivindicación 1 a 8.

15 10.- Un uso de al menos un catalizador de polimerización de acuerdo con la fórmula I



(I)

en la que n = 1, 2, 3 o 4, preferentemente 2 o 3, y

E¹ así como E² son sustituyentes de retirada de electrones,

20 R es un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de C, o un grupo arilo o hidroxilo o una cadena alquílica con puente de éter, preferentemente con un número de carbonos menor de 12 o un halógeno tal como F, Cl o Br,

y Metal está seleccionado entre el grupo de todos los metales que sean capaces de formar complejos de metal:ligando y 2x + 1 = y + z, y

2x' + 1 = y' + z'

25 como catalizador en las composiciones aptas para curado, en el que la composición comprende al menos un componente de benzoxazina como componente apto para polimerización.

30 11.- Un uso de una composición apta para curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o una fracción copolimerizada que se puede obtener a partir de dicha composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la preparación de sellantes y/o adhesivos y/o revestimientos, preferentemente en las conexiones de chip electrónico y secciones imperfectas de chip electrónico.

12.- Un método para revestir un dispositivo por medio de calentamiento de una composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8 hasta una temperatura suficiente para curar la composición, formando de este modo un polímero que reviste una superficie del dispositivo, que preferentemente es un dispositivo tal como un semiconductor o una tarjeta de circuito.

35 13.- Un dispositivo revestido con un producto de copolimerización y/o copolimerización de acuerdo con la reivindicación 9.