(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 759 278**

(51) Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2015** **PCT/US2015/032269**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016** **WO16148732**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2015** **E 15728980 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019** **EP 3268418**

(54) Título: **Resinas pirorretardantes para laminados y materiales compuestos que comprenden pirorretardantes que contienen fósforo**

(30) Prioridad:

13.03.2015 US 201562132554 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2020

(73) Titular/es:

LANXESS SOLUTIONS US INC. (100.0%)
2 Armstrong Road
Shelton, CT 06484, US

(72) Inventor/es:

TIMBERLAKE, LARRY, D. y
HANSON, MARK, V.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 759 278 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

Resinas pirorretardantes para laminados y materiales compuestos que comprenden pirorretardantes que contienen fósforo

Las composiciones de resinas epoxídicas, que comprenden materiales pirorretardantes obtenidos calentando sales de ácido fosfónico a temperaturas por encima de 200ºC, exhiben un buen comportamiento de curado para la producción de laminados, materiales compuestos, artículos moldeados, y similares, que tienen excelentes propiedades pirorretardantes y características físicas.

ANTECEDENTES

Las resinas epoxídicas, y otras resinas poliméricas curables, se han usado desde hace mucho tiempo en diversas aplicaciones industriales, muchas de las cuales deben satisfacer criterios de comportamiento exigentes. Por ejemplo, las composiciones epoxídicas se usan a menudo en la formación de materiales compuestos y de laminados, tal como en la producción de laminados eléctricos usados en placas de circuitos impresos (placas de esquemas eléctricos impresos, PWB). Un requisito de esta aplicación, y de muchas otras aplicaciones, es que se requieren materiales extremadamente pirorresistentes, y a menudo es obligatorio un nivel de pirorresistencia de V-0 en el método de ensayo de Underwriters Laboratory estándar UL 94.

Se conocen muchos tipos de sustancias pirorretardantes, y muchas se han usado en tales aplicaciones, pero los materiales usados más habitualmente hasta la fecha han sido compuestos que contienen halógeno, tal como tetrabromobisfenol A. Típicamente, a fin de alcanzar el nivel de pirorretardancia deseado (V-0 en el método de ensayo de “Underwriters Laboratory” estándar UL 94), se requieren niveles de tales sustancias pirorretardantes que contienen bromo que proporcionan un contenido de bromo de 10 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, con base en el peso total en el producto.

Hay un creciente interés en pirorretardantes que no contienen halógeno, que no solo proporcionen la pirorretardancia necesaria, sino que lo hagan sin tener un impacto negativo sobre el procesamiento o sobre las características físicas tales como propiedades mecánicas, tenacidad, resistencia a disolventes y a la humedad, etc. En ciertas aplicaciones, la velocidad de curado de una resina es una consideración importante, por ejemplo un tiempo de curado corto tiene ventajas obvias en cualquier procedimiento de fabricación pero en algunos casos una composición epoxídica se puede curar demasiado rápidamente para permitir condiciones de procesamiento robustas o exigentes. Es deseable un material pirorretardante que no impacte negativamente sobre ninguno de estos criterios importantes; es muy deseable un material pirorretardante que pueda potenciar una característica deseable.

Los pirorretardantes a base de fósforo se han usado como alternativas a los pirorretardantes halogenados. Los ésteres de ácidos fosfónicos alquil y aril sustituidos son compatibles con las resinas epoxídicas, pero son plastificantes conocidos que pueden reducir las temperaturas de transición vítrea de algunas composiciones curadas hasta niveles insatisfactorios. También pueden provocar que la resina curada resultante absorba humedad, lo que puede ser muy perjudicial en muchas aplicaciones, tales como laminados eléctricos. Se conocen otros materiales pirorretardantes a base de fósforo; por ejemplo, el documento EP 0754728 describe un fosfonato cíclico, el documento EP 1116774 describe el uso de un hidrogenofosfinato, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido, conjuntamente con óxido de trifenilfosfina, pero su uso en algunas aplicaciones está limitado a menudo por dificultades del procedimiento o de comportamiento, o por incrementar los costes de fabricación. También, el documento US 2013/0025916 describe laminados preparados a partir de resinas epoxídicas y pirorretardantes de fosfonatos metálicos.

Los pirorretardantes de óxidos de fosfina se han usado, por ejemplo, en resinas epoxídicas. Se conocen compuestos de óxido de fosfina que contienen grupos reactivos que son capaces de unirse a un polímero, ya sea en la cadena principal o unidos a una cadena colgante. Por ejemplo, las patentes U.S. n°s 5.817.736; 5.759.690; 5.756.638. 5.648.171; 5.587.243; 5.576.357; 5.458.978; 5.376.453; y 5.036.135 describen la incorporación de un compuesto pirorretardante a base de fósforo en una resina epoxídica, que entonces se cura con un agente de reticulación amínico tal como diciandiamida, sulfanilamida, y similares.

Las patentes U.S. n°s 6.733.698; 6.740.732; 8.404.161; y 8.865.862 describen pirorretardantes de óxidos de hidroxiarilfosfina que pueden reaccionar con grupos epoxídicos y servir como agentes de reticulación para resinas epoxídicas. Como alternativa, estos compuestos se pueden derivatizar antes de incorporarlos en las resinas epoxídicas; por ejemplo, la reacción entre el grupo fenoxi y la epiclorohidrina proporciona un material epoxi funcionalizado útil.

La patente US 6.403.220 y la patente US 6.645.631 describen un procedimiento general para la preparación de laminados eléctricos útiles en placas de circuitos impresos, procedimiento el cual comprende (1) aplicar o impregnar una formulación que contiene epoxi sobre o en un sustrato, tal como un fieltro de fibra tejida o no tejida que contiene, por ejemplo, fibras de vidrio o papel, sustrato el cual (2) se calienta entonces a una temperatura suficiente para extraer el disolvente de la formulación epoxídica y opcionalmente curar parcialmente la formulación epoxídica. Esta etapa de calentamiento es conocida como “estado B”, y el producto se conoce como un “prepreg”, que, como resultado del “estado B”, se manipula más fácilmente en las etapas de fabricación subsiguientes en las que (3) una o

más láminas de prepreg se apilan o depositan en capas alternas con una o más láminas de un material conductor, tal como hoja metálica de cobre, si se desea un laminado eléctrico, y se prensan a temperatura y presión elevadas durante un tiempo suficiente para curar la resina y formar un laminado. Las temperaturas habituales para la etapa del "estado B" son de 90ºC a 210ºC durante un tiempo que oscila desde 1 minuto a 15 minutos, pero se pueden usar otras temperaturas y tiempos.

La formación de laminados puede ser un procedimiento muy exigente. Una dificultad encontrada a la hora de preparar laminados tales como los encontrados en placas de circuitos, es que algunas composiciones de resinas curables, tales como las composiciones epoxídicas curables, tienen tiempos de gel, es decir, el período de tiempo durante el cual un prepreg permanece parcialmente curado y fácilmente manipulable, de menos de 180 segundos, algunas veces mucho menores, según se observa mediante el ensayo de curado por recorrido, que complica la producción de prepregs y laminados finales. Los tiempos de gel mayores que 250 segundos, por ejemplo 300 segundos o mayores, son mucho más deseables. Algunas formulaciones de resinas epoxídicas curan a una velocidad inaceptablemente rápida para permitir la manipulación apropiada. La solicitud de patente US nº 13/455.414, en trámite junto con la presente, describe que ciertas sales que contienen fósforo, que también son conocidas como pirorretardantes, por ejemplo, sales de ácidos fosfínicos, pueden retrasar la velocidad de curado de composiciones epoxídicas cuando se usan en niveles muy bajos, por ejemplo, menores que 2% en peso. Por supuesto, por razones comerciales y de calidad, nadie desea prolongar excesivamente el tiempo de curado.

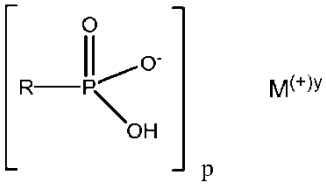
Se conocen otros pirorretardantes derivados de ácidos que contienen fósforo. Por ejemplo, las solicitudes de patentes US nºs 14/337.500 y 14/592.472, en trámite junto con la presente, describen que productos obtenidos calentando ciertas sales metálicas de ácidos alquilfosfónicos, tales como sales de aluminio, sales de calcio, sales de cinc, etc., a temperaturas por encima de 200ºC son térmicamente estables a temperaturas por encima de 400ºC y se incorporan fácilmente en composiciones poliméricas para proporcionar excelentes propiedades pirorretardantes. Se ha encontrado que estos pirorretardantes altamente estables y compatibles se pueden añadir a muchas composiciones de resinas epoxídicas y de otras resinas curables en niveles hasta 50% y a menudo mayores, por ejemplo 55% o 60% en peso, de una manera directa sin interferir con el procesamiento, sin volatilizar o hacer que exude la composición curada o precurada, sin impactar negativamente sobre las propiedades físicas deseadas, a la vez que tienen un efecto insignificante sobre las velocidades de curado. Concentraciones mayores del pirorretardante en ciertas resinas son posibles dependiendo de la formulación de la resina, de los métodos de procesamiento o de aplicación y de las propiedades físicas de la resina precurada y curada. Estas composiciones están típicamente libres de halógenos y son muy adecuadas para uso en la preparación de laminados, materiales compuestos, y similares, muy pirorretardantes, incluyendo, por ejemplo, placas de circuitos y prepregs para placas de circuitos.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un laminado que comprende una composición de resina epoxídica pirorretardante curada que comprende

a) una resina epoxídica curable,

b) de 10% a 60% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxídica pirorretardante, de un material pirorretardante obtenido mediante un procedimiento que comprende calentar, a temperaturas de 200ºC o mayores, de 0,01 horas a 20 horas, uno o más de un compuesto de fórmula (I)



(I),

en la que

R es alquilo de C_{1-12}, arilo de C_{6-10}, alquilarilo de C_{7-18}, o arilalquilo de C_{7-18}, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo, o arilalquilo están no sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino de C_{1-4}, dialquilamino de C_{1-4}, alcoxi de C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo de C_{2-5};

M es un metal,

y es un número de 1 a 4, de manera que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y p es un número de 1 a 4, y

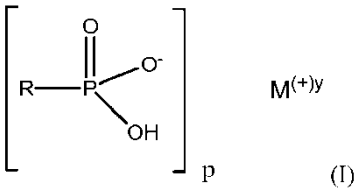
c) un agente de curado.

Realizaciones adicionales de la invención proporcionan prepregs útiles en la construcción de placas de circuitos

impresos, y las placas de circuitos que comprenden dichos prepregs.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los materiales útiles como el pirorretardante b) en la presente composición se pueden encontrar, por ejemplo, en las solicitudes de patentes US nos 14/337.500 y 14/592.472, en trámite junto con la presente, y se pueden encontrar allí métodos para preparar el material. El material pirorretardante de b) se obtiene calentando a temperaturas de 200ºC o mayores, por ejemplo, 220ºC, a menudo 250ºC o mayores, durante 0,01 a 20 horas, una, o más de una, sal de ácido fosfónico, es decir, compuestos de fórmula (I)



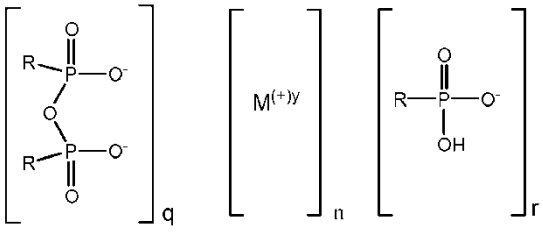
(I)

en la que R es alquilo de C_{1-12}, arilo de C_{6-10}, alquilarilo de C_{7-18}, o arilalquilo de C_{7-18}, p es un número de 1 a 4, por ejemplo 1, 2, 3 o 4, M es un metal, y es un número de 1 a 4, por ejemplo 1, 2, 3 o 4, a menudo 2 o 3, de manera que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión.

En la fórmula (I), $M^{(+)y}$, en el que y es 1, representa un monocatión tal como Li^+, Na^+ o K^+, $M^{(+)y}$, en el que y es 2, representa un dicatión, tal como Mg^{++}, Ca^{++} o Zn^{++} y similares, $M^{(+)y}$, en el que y es 3, representa un tricatión tal como Al^{+++}, etc. Como es habitual con especies organometálicas, las fórmulas están idealizadas, y los materiales de partida pueden incluir sales complejas o sales en las que ciertas valencias atómicas se comparten tal como cuando un único anión de oxígeno se comparte entre dos cationes metálicos, etc. Típicamente, el material de partida se carga equilibrado, esto es, un compuesto de fórmula (I) en la que p = y; por ejemplo, cuando $M^{(+)y}$ es Na^+, p es 1; cuando M es Al^{+++}, p es 3, etc.

Los pirorretardantes anteriores se obtienen mediante conversión térmica de las sales de ácido fosfónico de fórmula (I) antes de la incorporación en el sustrato que se está haciendo pirorretardante. Como se muestra, por ejemplo, en la solicitud de patente US nº 14/337.500, las propias sales de fórmula (I) no son estables a temperaturas elevadas, y los intentos para incorporar los compuestos de fórmula (I) directamente en polímeros a temperaturas elevadas pueden provocar daño tal como la degradación del polímero y una pérdida de propiedades físicas.

Sin desear estar atados por la teoría, los datos analíticos sugieren que el material generado al calentar compuestos de fórmula (I) a la temperatura enunciada comprende un compuesto o una mezcla de compuestos, uno o más de los cuales se cree que está representado genéricamente por la fórmula empírica (IV):



(IV),

en la que R y M son como se definen para la fórmula (I), q es un número de 1 a 7, por ejemplo 1, 2 o 3, r es un número de 0 a 5, por ejemplo 0, 1 o 2, a menudo 0 o 1, y es un número de 1 a 7, por ejemplo de 1 a 4, por ejemplo 1, 2, 3, o 4, y n es 1 o 2, con la condición de que 2(q) + r = n(y). Se cree que está presente típicamente más de un compuesto en el material así generado.

Las sales de ácido fosfónico de fórmula (I) son conocidas, y en la técnica se describen diversos métodos para su preparación. Por ejemplo, el documento US 2006/0138391 describe compuestos de fórmula (I) en la que R es hidrógeno, alquilo de C_{1-18}, cicloalquilo de C_{5-6}, alquenilo de C_{2-6}, arilo de C_{6-10}, o aralquilo de C_{7-11}, alquilo, alquenilo, arilo, o aralquilo los cuales pueden estar no sustituidos o sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino de C_{1-4}, dialquilamino de C_{1-4}, alcoxi de C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo de C_{2-5}; y M se puede seleccionar de, por ejemplo, el Grupo IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IVA, VA o VII de la Tabla Periódica, por ejemplo Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Ge, B, Al, Cu, Fe, Sn o Sb, etc. Se observa que en el documento US 2006/0138391, ninguno de los compuestos que corresponden a la fórmula (I) anterior se calentaron por encima de 200ºC o se formularon en una resina polimérica a temperatura elevada.

En la invención, las sales de fórmula (I) comprenden compuestos en los que R es un grupo alquilo de C_{1-12}, arilo de C_{6-10}, alquilarilo de C_{7-18}, o arilalquilo de C_{7-18}, en el que dichos grupos están sustituidos adicionalmente como se describe en el documento US 2006/0138391, pero a menudo R es alquilo de C_{1-12}, arilo de C_{6-10}, alquilarilo de C_{7-18}, o arilalquilo de C_{7-18} sin sustituir. Por ejemplo, R es alquilo de C_{1-6}, arilo de C_6, alquilarilo de C_{7-10}, o arilalquilo de C_{7-}

$_{12}$, por ejemplo, alquilo de C_{1-4}, arilo de C_6, alquilarilo de C_{7-19}, o arilalquilo de C_{7-10}, sustituido o no sustituido, típicamente no sustituido.

Mientras que en las realizaciones más generales de la invención $M^{(+)y}$ puede ser casi cualquier catión metálico, M se selecciona generalmente de Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ge, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Sn o Sb, por ejemplo Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Sn o Sb, en muchas realizaciones M es Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Sn o Sb, y en ciertas realizaciones M es Al, Zn o Ca. Por ejemplo, se logran excelentes resultados cuando M es Al o Ca.

R como alquilo de C_{1-12} es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene el número específico de carbonos, e incluye, por ejemplo, alquilo no ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilheptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, y alquilo no ramificado tal como isopropilo, iso-butilo, sec-butilo, t-butilo, etilhexilo, t-octilo, y similares. Por ejemplo, R como alquilo es metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, a menudo R es metilo, etilo, propilo o isopropilo, por ejemplo, metilo.

Típicamente, cuando R es arilo de C_{6-10}, es fenilo o naftilo, por ejemplo, fenilo. Los ejemplos de R como alquilarilo de C_{7-18} incluyen fenilo sustituido con uno o más grupos alquilo, por ejemplo, grupos seleccionados de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, y similares. Los ejemplos de R como arilalquilo de C_{7-18} incluyen, por ejemplo, bencilo, fenetilo, estirilo, cumilo, fenpropilo, y similares.

En una realización, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, fenilo o bencilo, por ejemplo, metilo o fenilo.

En ciertas realizaciones, por ejemplo, el material de partida es uno o más compuestos de fórmula (I) en la que R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo o fenilo, M es Al, Zn o Ca, y p es 2 o 3. En una realización particular, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, o fenilo, p = 3, y M es Al; en otra realización particular, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, o fenilo, p = 2, y M es Zn o Ca, por ejemplo Ca.

Típicamente, el tratamiento térmico de un compuesto de fórmula (I) como antes genera un material que comprende más de un compuesto, al menos uno de los cuales se cree que está representado genéricamente por la fórmula empírica (IV) y sus productos de deshidratación complejos. Como es habitual con las especies organometálicas, la fórmula (IV) está idealizada, y el producto puede incluir sales poliméricas, sales complejas, sales en las que se comparten ciertas valencias atómicas, etc.

Por ejemplo, cuando M es aluminio, es decir, cuando un compuesto de fórmula (I) en la que M es Al se calienta según la invención, el análisis elemental sugiere la formación de un producto que tiene una fórmula empírica (IV) en la que q es 1, r es 1, n es 1 e y es 3.

Cuando se forma a partir de un compuesto de fórmula (I) en la que está presente un grupo R y un metal, típicamente se forma una mezcla de compuestos que comprende al menos un compuesto de fórmula (IV), en el que dicha mezcla y dicho compuesto o compuestos de fórmula (IV) comprenden el un grupo R y el un metal. En algunas realizaciones de la invención, el material pirorretardante comprende mezclas de compuestos en los que está presente más de un grupo R y/o más de un metal, y en el que está presente una mezcla de compuestos de fórmula (IV) que comprenden más de un grupo R y/o más de un metal. Los pirorretardantes de la invención que comprenden compuestos que contienen más de un grupo R y/o más de un metal se pueden formar de varias maneras.

En un primer método, que se puede denominar el método de complejo de sal intermedio, uno o más compuestos de ácido fosfónico se tratan con uno o más compuestos metálicos apropiados, para dar un complejo de sal intermedio que corresponde a la fórmula (I), complejo el cual comprende múltiples valores para R y/o M. A menudo, el metal, o al menos uno de los metales usados en la formación del complejo de sal intermedio, será un metal bidentado o polidentado, y se puede formar más de un complejo intermedio. Este complejo de sal se trata entonces con calor como se describe anteriormente para obtener un material pirorretardante que comprende:

a) al menos un compuesto que corresponde a la fórmula (IV) que tiene más de un grupo R y/o más de un grupo M, y/o

b) está presente una mezcla de compuestos que corresponden a la fórmula (IV), comprendiendo dicha mezcla compuestos con diferentes grupos R y/o diferentes grupos M.

Como alternativa, en un segundo método, que se puede denominar el método de mezcla de sal íntima, dos o más sales metálicas de ácido fosfónico de fórmula (I) se juntan para formar una mezcla salina íntima que comprende sales que tienen valores diferentes para R y/o M. Esta mezcla se somete entonces a tratamiento con calor descrito anteriormente para obtener un material pirorretardante que comprende:

a) al menos un compuesto que corresponde a la fórmula (IV) que tiene más de un grupo R y/o más de un grupo M, y/o

b) está presente una mezcla de compuestos que corresponden a la fórmula (IV), comprendiendo dicha mezcla compuestos con diferentes grupos R y/o diferentes grupos M.

Un tercer método para obtener materiales pirorretardantes de la invención que comprenden compuestos de fórmula

(IV) que tienen múltiples valores para R y/o M comprende calentar separadamente dos o más sales metálicas de ácido fosfónico individuales de fórmula (I), que difieren por tener valores diferentes para R y/o M, como se describe anteriormente, para obtener separadamente dos o más materiales pirorretardantes de la invención, que subsiguientemente se mezclan juntos para formar una composición pirorretardante mezclada.

La composición exacta de las mezclas obtenidas mediante los tres procedimientos anteriores, es decir, el método del complejo de sal intermedio, el método de mezcla salina íntima, y el mezclamiento de materiales pirorretardantes obtenidos de forma separada, será generalmente diferente incluso cuando se parta de los mismos compuestos de ácido fosfónico y metales. De este modo, generalmente se encuentran diferencias en las características físicas, estabilidad, miscibilidad y comportamiento de los productos de los diferentes métodos.

En muchas realizaciones de la invención, la composición de resina epoxídica curable comprenderá pirorretardantes además de aquellos del componente b) como se describe anteriormente, así como agentes sinérgicos, adyuvantes y otros aditivos habituales.

La resina curable del componente a) es una resina epoxídica. El material de resina epoxídica puede ser cualquier compuesto alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, saturado o insaturado, que posee más de un grupo 1,2-epoxi. En Epoxy Resins Chemistry and Technology, Segunda Edición, 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 por H. E. Lee u K. Neville (McGraw Hill, Nueva York, 1967), y en el documento EP 1116774 A2, se describen muchos ejemplos de ellos. Puede estar presente más de una resina epoxídica.

Las resinas epoxídicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, resinas epoxídicas a base de bisfenoles y polifenoles, tales como bisfenol A, tetrametilbisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, tetraquisfeniloletano, resorcinol, 4,4'-bifenilo, dihidroxinaftileno, y resinas epoxídicas derivadas de novolacas, tales como novolaca de fenol:formaldehído, novolaca de cresol:formaldehído, novolaca de bisfenol A, novolaca de fenol:formaldehído modificada con bifenilo, con tolueno, con xileno, o con mesitileno, resinas de novolaca aminotriazínicas y resinas epoxídicas heterocíclicas derivadas de p-aminofenol y ácido cianúrico. Adicionalmente, son adecuadas las resinas epoxídicas alifáticas derivadas de cadenas de 1,4-butanodiol, glicerol, y diciclopentadieno. Los ejemplos de compuestos epoxídicos heterocíclicos son diglicilhidantoína o isocianurato de triglicidilo. Existen muchos otros sistemas de resinas epoxídicas adecuados, y también se reconocerán como adecuados por el experto en la técnica. Por ejemplo, se conocen resinas epoxídicas que comprenden un resto de fósforo, y se pueden usar en algunas realizaciones de la invención. Los compuestos epoxídicos que comprenden restos que contienen fósforo incluyen, por ejemplo, fosfonatos, fosfatos y tiofosfatos de diglicidilo alquílico, alquenílico, aromático y bencílico, fosfatos de triglicidilo y de tris-alquilglicidilo, resinas epoxídicas a base de DOPO, etc., muchos de los cuales se pueden encontrar en la patente US 5.376.453.

En algunas realizaciones puede estar presente una resina epoxídica que comprende un resto pirorretardante de fósforo. En tal caso, puede ser necesaria una menor concentración del material pirorretardante descrito anteriormente para el componente b) a fin de lograr la pirorretardancia deseada.

Por ejemplo, la patente US 6.403.220 y la patente US 6.645.631 describen resinas epoxídicas útiles que contienen fósforo, muchas de las cuales comprenden restos pirorretardantes de fósforo, obtenidas haciendo reaccionar una resina epoxídica, tal como una novolaca epoxídica, una novolaca epoxídica de diciclopentadieno fenol; un glicidilo de tetrafenoletano; un éter diglicidílico de bisfenol A; o un éter diglicidílico de bisfenol F, y similares, con un compuesto que contiene fósforo elemental, tal como un fosfito, un ácido fosfínico, o compuestos tales como 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido; 10-(2',5'-dihidroxifenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido; óxido de bis(4-hidroxifenil)fosfina; óxido de tris(2-hidroxifenil)fosfina; 1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilmetilfosfonato de dimetilo; óxido de tris(2-hidroxi-4/5-metilfenil)fosfina; óxido de tris(4-hidroxifenil)fosfina, óxido de bis(2-hidroxifenil)fenilfosfina, bis(2-hidroxifenil)fenilfosfinato, óxido de tris(2-hidroxi-5-metilfenil)fosfina; compuestos amino funcionales tales como fosfato de bis(4-aminofenilo) y fenilo, y similares.

Los ejemplos de resinas epoxídicas útiles que comprenden pirorretardantes de óxido de hidroxiarilfosfina también se describen en las patentes U.S. n°s 6.733.698; 8.404.161; y 8.865.862, obtenidas mediante reacción de, por ejemplo, óxidos de (2-hidroxifenil)fosfina, u otros materiales similares, con éteres de glicidilo o de poliglicidilo, epihalohidrinas, etc.

Otros ejemplos de resinas útiles en la presente invención incluyen las descritas en el documento WO 99/00451 y en la patente U.S. nº 5.112.931, tal como una resina epoxídica que es el producto de reacción de un compuesto epoxídico que contiene al menos dos grupos epoxi y un prolongador de la cadena, por ejemplo, un aducto de epoxi-poliisocianato o una polioxazolidona terminada en epoxi. Los compuestos de isocianato como prolongadores de la cadena incluyen, por ejemplo, MDI, TDI, etc.

Generalmente es ventajoso usar una resina epoxídica que posee una media de más de 1 y preferiblemente al menos 1,8, más preferiblemente al menos 2 grupos epoxi por molécula. En muchas realizaciones de la presente invención, la resina epoxídica (a) es un material de resina epoxídica no halogenado.

En muchas realizaciones, la composición comprenderá una resina epoxídica no halogenada, que no contiene fósforo elemental, que no tiene sustituyentes alifáticos alquílicos o tiene una cantidad baja de sustituyentes alifáticos alquílicos, tal como, por ejemplo, el éter glicidílico de una novolaca de fenol, o el éter glicidílico de bisfenol F, el éter glicidílico de bisfenol S, bisfenol A, o éter dihidroxílico de fluoreno 9-bisfenilo; o trisepoxi o resina epoxídica de fenol modificada con diciclopentadieno, o mezclas de las mismas.

Por ejemplo, la resina epoxídica puede ser una resina epoxídica de novolaca (algunas veces denominada como resinas de novolaca epoxidadas, un término que se pretende que abarque tanto las resinas epoxídicas de novolaca de fenol como resinas epoxídicas de novolaca de cresol), que están comercialmente disponibles fácilmente. Por ejemplo, una resina epoxídica de novolaca con al menos 2,5 grupos epoxi por molécula.

En la composición puede estar presente más de una resina epoxídica.

Las resinas, distintas de las resinas epoxídicas, se pueden usar generalmente en la producción de materiales compuestos y laminados, y en la producción de placas de circuitos y prepregs de manera análoga a la descrita anteriormente. Muchas de tales resinas son conocidas en la técnica, que se pueden usar como parte de una mezcla con resinas epoxídicas. Por lo tanto, ciertas realizaciones de la invención proporcionan laminados que comprenden composiciones de resina que comprenden el pirorretardante b) y una o más resinas base, en presencia de las resinas epoxídicas descritas anteriormente; el uso de tales composiciones en la fabricación de laminados eléctricos; y los prepregs y laminados así fabricados. Estas resinas no epoxídicas se encuentran a menudo en aplicaciones muy exigentes con requisitos físicos, térmicos y eléctricos estrictos; los ejemplos no limitantes de tales resinas incluyen resinas de cianato, resinas de bismaleimida, resinas de poliimida, resinas fenólicas, resinas de furano, resinas de xileno formaldehído, resinas de cetona formaldehído, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de anilina, resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas de ftalato de dialilo, resinas de cianato de trialilo, resinas de triazina, resinas de poliuretano, resinas de poliolefina, resinas de polifenilenéter, resinas de benzociclobuteno, resinas de benzoxazina, resinas de silicona, y cualquier combinación o mezcla de las mismas.

Las formulaciones de resinas epoxídicas curables usadas en la invención comprenden un agente de endurecimiento, de reticulación o de curado. Por ejemplo, las resinas epoxídicas se pueden curar con agentes de endurecimiento estándar, tal como una combinación de diciandiamida y 2-metilimidazol. Las expresiones “agente de endurecimiento”, “agente de reticulación”, y “agente de curado” se usan a menudo de forma intercambiable en la técnica, y, como se usan aquí, también engloban materiales compuestos que forman un agente de reticulación, tal como un agente de reticulación fenólico, al calentarlos. Igualmente, el término “catalizador”, como se usa en relación a resinas epoxídicas curables, se usa de forma intercambiable con el término “acelerante”.

Los materiales útiles como agentes de reticulación en la presente invención incluyen agentes de reticulación fenólicos que tienen una funcionalidad de al menos 2, e incluyen compuestos, ya sea poliméricos o monoméricos, que tienen al menos 2 –OH (grupos hidroxilo) fenólicos capaces de reaccionar con grupos epoxi. Por ejemplo, los agentes de endurecimiento hidroxiarílicos útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, resinas fenólicas obtenidas de la reacción de fenoles o fenoles alquilsustituidos con formaldehído, tal como novolacas de fenol, novolacas de cresol, y resoles. Los agentes de reticulación hidroxiarílicos monoméricos incluyen ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (también conocido como ácido gálico) o sus derivados, o pirogalol (también conocido como 1,2,3-trihidroxibenzol), o 1,2,4-trihidroxibenzol (también conocido como hidroxihidroquinona); 1,8,9-trihidroxiantraceno, 1,2,10-trihidroxiantraceno; 2,4,5-trihidroxipirimidina; tris(hidroxifenil)metano; tetrafenoletano; y similares.

Muchos agentes de reticulación son compuestos que también se usan en la preparación de ciertas resinas epoxídicas, por ejemplo, las novolacas anteriores y los compuestos que contienen fósforo útiles como agentes de reticulación, que se pueden convertir en resinas epoxídicas como se describe en la patente US 6.403.220; patente US 6.645.631; 6.733.698; 8.404.161; y 8.865.862.

Otros agentes de curado útiles incluyen aminas y compuestos derivados de aminas. Los agentes de endurecimiento amínicos incluyen, pero no se limitan a, alquilaminas, arilaminas, amidas, derivados de biguanida, melamina y derivados de guanamina, imidazoles, poliamidas, poliamidoaminas, imidazolinas, aminas aralifáticas, poliaminas tales como polieteraminas, y similares. Los ejemplos de agentes de curado amínicos o derivados de amina incluyen diciandiamida, diciandiamida sustituida, m-fenilendiamina, metilen-dianilina, diaminodifenilsulfona, etilendiamina, dietilentriamina, sulfanilamida, 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5 triazina, triazinas bismaleicas, ésteres de cianato tales como dicianato de diciclopentadienil bisfenol, dicianato de bisfenol-A, isocianatos tales como MDI, TDI, y similares, como se encuentran en la técnica, por ejemplo, el documento WO 99/00451.

Las resinas epoxídicas también se pueden curar mediante la acción de combinaciones que implican aminas con ácidos de Lewis. Las combinaciones de agentes de endurecimiento que contienen nitrógeno con ácidos de Lewis incluyen las aminas heterocíclicas secundarias y terciarias, y los ácidos de Lewis incluyen óxidos de hidróxidos de cinc, estaño, silicio, aluminio, boro, y hierro.

Los ejemplos de compuestos que forman un agente de reticulación al calentarlos incluyen benzoxazina y derivados de benzoxazina. Los ejemplos benzoxazina de fenolftaleína, benzoxazina de bisfenol-A, benzoxazina de bisfenol-F, benzoxazina de novolaca de fenol, y similares.

Otros agentes de curado incluyen ácidos carboxílicos y anhídridos, resinas de amino-formaldehído, y complejos de amina-boro. Muchos tipos de agentes de curado que serían útiles se pueden encontrar en cualquier texto básico sobre resinas epoxídicas, e incluyen, por ejemplo, anhídridos tales como anhídridos de ácidos carboxílicos, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, aductos de metilciclopentadieno con anhídrido maleico, y similares; ácidos carboxílicos tales como ácido salicílico, ácido ftálico, y similares;

En muchas realizaciones, el agente de curado comprenderá un agente de reticulación fenólico, tal como un compuesto o resina de novolaca, o una amina o derivado de amina, tal como diciandiamida, una diciandiamida sustituida, una diamina aromática o un éster de cianato.

La formulación de una resina epoxídica con una cantidad apropiada de agente de curado está dentro de la capacidad de un experto en la técnica. Por ejemplo, el agente de curado en una composición de resina epoxídica puede ser un agente de reticulación hidroxi funcional, tal como una resina novolaca, etc., y la composición comprende de 50 a 150% de la cantidad estequiométrica de grupos hidroxi necesarios para curar la resina epoxídica. En algunas realizaciones, la cantidad de agente de reticulación es de 80 a 125% de la cantidad estequiométrica de grupos hidroxi necesarios para curar la resina epoxídica. En algunas realizaciones, el agente de curado puede ser una diamina, una poliamina, una diciandiamida o una diciandiamida sustituida, y la composición comprende de 50 a 150%, por ejemplo, de 80 a 125%, de la cantidad estequiométrica de grupos nitrogenados reactivos necesarios para curar la resina epoxídica. Los mismos principios se aplican para otros materiales de reticulación, más de uno de los cuales se puede usar.

Las combinaciones de catalizadores amínicos conocidos de Lewis, especialmente compuestos de boro tales como BF_3, ácido bórico y sus derivados, se han usado desde hace mucho tiempo en el curado de, por ejemplo, resinas epoxídicas, y los métodos para su uso se encuentran fácilmente en la técnica, por ejemplo, patente US 6.645.631.

Las composiciones de resina curables se usan en la preparación de materiales compuestos y artículos tales como laminados. Un ejemplo específico de tal aplicación es en la producción de laminados eléctricos usados en placas de circuitos impresos (placas de esquemas eléctricos impresos, PWB), en los que se han usado ampliamente las resinas epoxídicas.

Por ejemplo, como se menciona anteriormente, la patente US 6.403.220 y la patente US 6.645.631 describen un procedimiento para preparar laminados eléctricos en el que (1) una formulación que contiene epoxi se aplica a o se impregna en un sustrato, sustrato el cual (2) se calienta entonces para extraer el disolvente en la formulación epoxídica y opcionalmente curar de forma parcial la formulación epoxídica formando un prepreg, seguido de (3) el apilamiento de una o más láminas de prepreg en capas alternas con una o más láminas de un material conductor, tal como papel metálico de cobre, y se prensa a temperatura y presión elevadas durante un tiempo suficiente para curar totalmente la resina y formar un laminado. El procedimiento de calentamiento de la etapa (2) para producir el prepreg es conocido como “estado B”, y ocurre típicamente a temperaturas de 90ºC a 210ºC durante un tiempo que oscila de 1 minuto a 15 minutos. Algunas veces se usan otras temperaturas y tiempos.

Un requisito típico para estos laminados, y para muchas otras aplicaciones, es la resistencia a la llama y un nivel de pirorretardancia de V-0 en el método de ensayo de “Underwriters Laboratory” estándar UL 94. Las composiciones de resina epoxídica de la invención pueden satisfacer estos requisitos sin el uso de compuestos que contienen halógeno, tal como tetrabromobisfenol A.

Una dificultad encontrada en la técnica a la hora de preparar los laminados anteriores es que algunas composiciones epoxídicas curables tienen tiempos de gel, según se observa mediante el ensayo de curado de recorrido, de menos de 180 segundos, algunas veces mucho menores, lo que complica la producción de prepregs en la formación de los laminados. Son más deseables tiempos de gel mayores que 180 segundos, por ejemplo 250 segundos, por ejemplo 300 segundos o más, y se obtienen fácilmente usando la presente invención.

Las composiciones de resina epoxídica usadas en la invención son muy adecuadas para la producción de laminados con requisitos estrictos de pirorretardancia, tales como laminados eléctricos y los prepregs usados en su fabricación, debido en gran parte a la capacidad de los pirorretardantes del componente b) para proporcionar la pirorretardancia necesaria sin acelerar o ralentizar el tiempo de curado de la resina. Esto permite preparar el prepreg en condiciones de procesamiento consistentes y controlables sin las complicaciones de una ventana de trabajo inesperadamente corta o una resina todavía no curada. Los presentes pirorretardantes también son estables en condiciones exigentes, incluyendo temperaturas elevadas, y exhiben un impacto negativo insignificante sobre las propiedades físicas de la resina curada.

Por lo tanto, ciertas realizaciones particulares de la invención se refieren al procedimiento para preparar laminados eléctricos usando las composiciones de resina explicadas aquí, los prepregs formados usando las composiciones de resina, y los laminados eléctricos producidos a partir de ellos, por ejemplo en laminados eléctricos preparados a partir de un refuerzo fibroso y una resina matriz que contiene epoxi de la invención, y los prepregs que comprenden por ejemplo un fieltro de fibra tejido o no tejido, por ejemplo un sustrato que comprende fibras de vidrio o papel, una composición de resina curada, semicurada o no curada de la invención.

Otras realizaciones más generales se refieren a laminados que comprenden composiciones epoxídicas

pirorretardantes que permiten un mayor control sobre el tiempo de curado o el tiempo de gel de la resina.

La concentración del pirorretardante b) en la composición de resina depende por supuesto de la composición química exacta del pirorretardante, de la resina epoxídica y de otros componentes encontrados en la composición final. Este pirorretardante b) está presente en una concentración de 10 a 60%, por ejemplo 1 a 55%, 10 a 50%, 10 a 35%, en peso del peso total de la composición final. Habrá al menos 10% de pirorretardante b), por ejemplo 15% o más, 20% o más, o 25% o más. En muchas realizaciones, el pirorretardante b) está presente en cantidades hasta 45%, mientras que, en otras realizaciones, la cantidad del pirorretardante inventivo es 40% de la composición polimérica o menos, por ejemplo 35% o menos, o 30% o menos. Obviamente, cuando se usa en combinación con otros pirorretardantes o sinérgicos pirorretardantes, se debería necesitar menos pirorretardante b).

En muchas realizaciones, la composición usada en la invención comprende a) la resina epoxídica curable, b) de 10% en peso a 60% en peso del material pirorretardante que contiene fósforo obtenido calentando una o más de una de la sal de ácido fosfónico descrita anteriormente de fórmula (I), (c) un agente de curado y (d) uno o más pirorretardantes adicionales, sinérgicos, y/o adyuvantes pirorretardantes.

Otros pirorretardantes, sinérgicos o adyuvantes pueden estar presentes en una cantidad que proporcione la mejora deseada en las propiedades de procesamiento y físicas de la composición. En algunas composiciones, solamente será necesaria una pequeña cantidad de componente c), por ejemplo 1%, 2%, 3%, 4% o 5% basado en el peso total de la composición, en otras realizaciones se puede emplear 10%, 15%, 20%, 25% o más.

Por ejemplo, la composición polimérica pirorretardante usada en la invención puede comprender otros pirorretardantes tales como pirorretardantes de óxidos de alquil- o arilfosfina, pirorretardantes de fosfatos de alquilo o de arilo, fosfonatos de alquilo o de arilo, fosfinatos de alquilo o de arilo, y sales del ácido alquil- o arilfosfínico, por ejemplo, un tris(dialquilfosfinato) de aluminio, tal como tris(dietilfosfinato) de aluminio. En algunas realizaciones, también pueden estar presentes pirorretardantes halogenados, pero en la mayoría de las realizaciones de la invención, los pirorretardantes halogenados están excluidos.

Por ejemplo, la composición de resina pirorretardante usada en la invención puede comprender además uno o más materiales seleccionados de:

negro de humo, grafito, nanotubos de carbono, siliconas; polifenileméter (PPE), óxidos de fosfina y polióxidos de fosfina, por ejemplo, óxidos de fosfina bencílicos, polióxidos de fosfina bencílicos, y similares;

melamina, sales de melamina, derivados y productos de condensación de melamina, tales como, pero sin limitarse a, melam, melem, melon, cianurato de melamina, borato de melamina, fosfatos de melamina, fosfatos metálicos de melamina, y similares;

compuestos inorgánicos que incluyen arcillas, sales metálicas tales como hidróxidos, óxidos, hidratos de óxidos, boratos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, fosfitos, hipofosfitos, fosfinitos, silicatos, sales metálicas mixtas, etc., por ejemplo talco y otros silicatos de magnesio, silicato de calcio, aluminosilicato, aluminosilicato como tubos huecos (DRAGONITE), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, sulfato de calcio, HALLOYSITE o fosfato de boro, molibdato de calcio, vermiculita exfoliada, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, sulfuro de cinc y borato de cinc, molibdato de cinc (KEMGARD 911A/B), fosfato de cinc (KEMGARD 981), óxido o hidróxido de magnesio, óxido de aluminio, hidróxido de óxido de magnesio (boehmita), trihidrato de aluminio, sílice, óxido de estaño, óxido de antimonio (III y V) e hidrato de óxido, óxido de titanio, y óxido de cinc o hidrato de óxido, óxido de circonio y/o hidróxido de circonio, y similares.

Excepto que se especifique de otro modo, en el contexto de la presente solicitud, el término “fosfato”, cuando se usa como un componente en una “sal de fosfato”, tal como en fosfato metálico, fosfato de melamina, fosfato metálico de melamina, etc., se refiere a un fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, pirofosfato, polifosfato, o un anión o polianión de productos de condensación de ácido fosfórico.

Igualmente, excepto que se especifique de otro modo, en el contexto de la presente solicitud, el término “fosfito”, cuando se usa como un componente en una “sal de fosfito”, tal como en fosfito metálico, etc., se refiere a fosfito o a hidrogenofosfito.

En algunas realizaciones particulares, la composición polimérica pirorretardante comprende uno o más sinérgicos o adyuvantes pirorretardantes, por ejemplo melamina, sales de melamina, melam, óxidos de fosfina y polióxidos de fosfina, sales metálicas tales como hidróxidos, óxidos, hidratos de óxidos, boratos, fosfatos, fosfitos, silicatos, y similares, por ejemplo hidrogenofosfito de aluminio, un fosfato metálico de melamina, por ejemplo un fosfato metálico de melamina en el que el metal comprende aluminio, magnesio o cinc. En realizaciones particulares, el uno o más pirorretardante, sinérgico o adyuvante pirorretardante adicional comprende un tris(dialquilfosfinato) de aluminio, tal como tris(dietilfosfinato) de aluminio, hidrogenofosfito de aluminio, éter poliarílico sustituido con óxido de metilendifenilfosfina, xililenbis(óxido de difenilfosfina), 4,4’-bis(difenilfosfinilmetil)-1,1’-bifenilo, etilen bis-1,2-bis-(9,10-dihidro-9-oxi-10-fosfafenantren-10-óxido)etano, melem, o pirofosfato de cinc de dimelamina.

Cuando está presente, un pirorretardante, sinérgico o adyuvante adicional d) está presente en un intervalo de 100:1

a 1:100 en peso de pirorretardante b) al peso total de pirorretardante, sinérgico y adyuvante adicionales. Dependiendo del pirorretardante, sinérgico o adyuvante adicional, se pueden obtener resultados excelentes usando un intervalo de 10:1 a 1:10 en peso de pirorretardante b) al pirorretardante, sinérgico y/o adyuvante adicionales, por ejemplo, se usan beneficiosamente relaciones en peso que oscilan de 7:1 a 1:7, 6:1 a 1:6, 4:1 a 1:4, 3:1 a 1:3 y 2:1 a 1:2.

La composición de resina pirorretardante de la invención contendrá también típicamente uno o más de los estabilizantes habituales u otros aditivos encontrados frecuentemente en la técnica, incluyendo estabilizantes, cargas, agentes de refuerzo, emulsionantes, pigmentos, colorantes, abrillantadores ópticos, agentes antiestáticos, agentes antigoteo, etc., por ejemplo materiales tales como PTFE, absorbentes de la luz ultravioleta, hidrotalcitas, óxidos metálicos, boratos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalino-térreos, y similares.

Las cargas y agentes de refuerzo que pueden estar presentes incluyen, por ejemplo, fibra de vidrio, tejidos de vidrio, fieltros de vidrio, fibra de vidrio molida, perlas de vidrio (sólidas o huecas), compuestos metálicos y arcillas tales como carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, talco, caolín, bentonita, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, wollastonita, sílice, triquitos de carburo de silicio, etc. Muchos de estos materiales se describen en textos estándar de la industria, tal como la Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. #3, p. 1745-1759, MIT Press, Cambridge, Mass. (1986). En algunas realizaciones se pueden usar combinaciones de cargas.

Tales cargas y agentes de refuerzo pueden estar presentes a menudo en concentraciones relativamente elevadas, incluyendo formulaciones en las que la carga o el agente de refuerzo está presente en concentraciones de alrededor de 50% en peso basado en el peso de la composición final. Más típicamente, las cargas y agentes de refuerzo están presentes de 5 a 50% en peso, por ejemplo 10 a 40% en peso o 15 a 30% en peso, basado en el peso de la composición polimérica total. En prepregs y laminados para placas de esquemas eléctricos impresos, los agentes de refuerzo tales como tejido de vidrio pueden ser el sustrato al que se aplica la composición, y en algunas realizaciones, el agente de refuerzo constituye la mayoría del material compuesto final.

Las composiciones de resina se preparan combinando los componentes según técnicas bien conocidas por alguien familiarizado con la técnica.

Se pueden usar disolventes inertes en la preparación de las composiciones, y pueden estar presentes en la composición cuando se aplica a un sustrato, o se pueden introducir en un molde. El curado se logra de manera habitual, por ejemplo, calentando la composición. En algunas realizaciones, está presente un catalizador de curado en la composición durante el curado.

EJEMPLOS

Las composiciones de resina pirorretardantes se pueden preparar usando métodos conocidos en la técnica, o variaciones de los mismos, y se pueden usar en la preparación de prepregs y laminados de una manera generalmente análoga a los procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, las patentes US 6.403.220 y 6.645.631.

Ejemplo general

Una formulación a base de resina epoxídica, que contiene una o más resinas epoxídicas, un catalizador, y un agente de curado, tal como una resina novolaca o un agente de curado a base de amina, se pueden mezclar según métodos conocidos con un nivel de pirorretardancia de un pirorretardante del documento US 20150031805, es decir, la solicitud de patente US nº 14/337.500 en trámite junto con la presente, por ejemplo, el pirorretardante del Ejemplo 1 del documento US 20150031805, preparado mediante tratamiento térmico de sal alumínica del ácido metilfosfónico, para obtener un barniz de resina. El barniz se reviste entonces sobre tejido de vidrio y se somete al estado B en un horno para generar prepregs, que entonces se apilan en 8 capas y se prensan a temperatura y presión elevadas para formar un laminado uniforme capaz de obtener una clasificación de inflamabilidad de V-0 mediante el ensayo UL-94.

Pirorretardante de sal de aluminio del ácido metilfosfónico

Se añade una disolución de ácido metilfosfónico en agua desionizada a etóxido de aluminio en nitrógeno, se agita durante 16 h, se concentra y se seca a 100ºC a vacío, proporcionando un sólido transparente incoloro que se calentó durante 4 h a 280ºC según el procedimiento del Ejemplo 1 del documento US 2015/0031805, para producir el pirorretardante.

Resultados del ensayo FR de los laminados 1 y 2

Una disolución madre de resina epoxídica preparada a partir de una mezcla 1:1 p/p de DEN-438 y EPOXYHARZ C en acetona se mezcló en relación apropiada con una disolución madre de resina novolaca preparada a partir de SD-1708 de manera similar. Se añadió 2-metilimidazol (2MI) y se disolvió. A esta mezcla se añadió el pirorretardante procedente de la sal de aluminio del ácido metilfosfónico anterior, para obtener el barniz de la formulación final. En la

Tabla 1 a continuación se muestran las cantidades de cada componente.

Tabla 1

Material	Laminado 1	Laminado 2
DEN-438 (g)	70,0	65,0
EPOXYDHARZ C (g)	70,0	65,0
SD-1708 (g)	77,2	71,6
Pirorretardante (g)	54,3	86,4
2-MI (g)	0,19	0,245

La mezcla del barniz se agitó vigorosamente en una botella, y la viscosidad se ajustó con acetona según fuera necesario. El barniz se revistió sobre ocho capas de tejido de vidrio 7628, y se sometió al estado B a 170ºC. Los prepregs resultantes se apilaron en 8 capas y se prensaron a 195ºC para dar una placa de laminado. El laminado se cortó en probetas y se ensayó usando el protocolo de ensayo de inflamabilidad UL-94. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ensayo UL-94	Laminado 1	Laminado 2
Bar 1 (T1/T2), s	1, 9	0, 6
Bar 2 (T1/T2), s	0, 0	0, 7
Bar 3 (T1/T2), s	1, 8	0, 8
Bar 4 (T1/T2), s	0, 13	0, 6
Bar 5 (T1/T2), s	0, 11	0, 2
Tiempo de combustión total, s	43	29
Clasificación	V-1	V-0

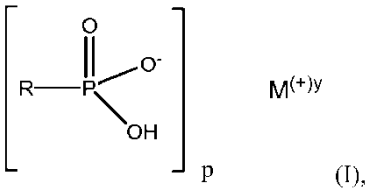
Se observa un comportamiento excelente de inflamabilidad, logrando un comportamiento de V-0 para el Laminado 2, y un comportamiento de casi V-0 para el Laminado 1.

REIVINDICACIONES

1. Un laminado que comprende una composición de resina epoxídica pirorretardante curada que comprende

a) una resina epoxídica curable,

b) de 10% a 60% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxídica pirorretardante, de un material pirorretardante obtenido mediante un procedimiento que comprende calentar, a temperaturas de 200ºC o mayores, de 0,01 horas a 20 horas, uno o más de un compuesto de fórmula (I)



(I),

en la que

R es alquilo de C_{1-12}, arilo de C_{6-10}, alquilarilo de C_{7-18}, o arilalquilo de C_{7-18}, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo, o arilalquilo están no sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino de C_{1-4}, dialquilamino de C_{1-4}, alcoxi de C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo de C_{2-5};

M es un metal,

y es un número de 1 a 4, de manera que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y p es un número de 1 a 4, y

c) un agente de curado.

2. El laminado según la reivindicación 1, en el que el material pirorretardante (b) se obtiene mediante un procedimiento que comprende:

i) preparar un complejo de sal intermedio tratando uno o más compuestos de ácido fosfónico con uno o más compuestos metálicos apropiados, para dar un complejo de sal intermedio que corresponde a la fórmula (I) que comprende múltiples valores para R y/o M, y después calentar el complejo de sal intermedio a temperaturas de 200ºC o mayores durante 0,01 horas a 20 horas;

o

ii) preparar una mezcla de sal íntima combinando dos o más sales metálicas de ácido fosfónico individuales de fórmula (I) que tienen valores diferentes para R y/o M, y después calentar la mezcla de sal íntima a temperaturas de 200ºC o mayores durante 0,01 horas a 20 horas;

o

(iii) calentar a temperaturas de 200ºC o mayores durante 0,01 horas a 20 horas dos o más sales metálicas de ácido fosfónico separadas de fórmula (I), que difieren por tener valores diferentes para R y/o M, para formar materiales pirorretardantes individuales que se mezclan juntos subsiguientemente para formar un material pirorretardante mezclado.

3. El laminado según la reivindicación 1, en el que M en la fórmula (I) es Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Sn o Sb.

4. El laminado según la reivindicación 1, en el que M en la fórmula (I) es Al o Ca.

5. El laminado según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) R es alquilo de C_{1-6}, arilo de C_6, alquilarilo de C_{7-10}, o arilalquilo de C_{7-12}, no sustituido.

6. El laminado según la reivindicación 1, en el que la composición de resina epoxídica pirorretardante comprende además d) uno o más pirorretardantes adicionales, uno o más sinérgicos, y/o uno o más adyuvantes pirorretardantes.

7. El laminado según la reivindicación 1, en el que la composición de resina curada comprende además una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en resinas de cianato, resinas de bismaleimida, resinas de poliimida, resinas fenólicas, resinas de furano, resinas de xileno formaldehído, resinas de cetona formaldehído, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de anilina, resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas de ftalato de dialilo, resinas de cianato de trialilo, resinas de triazina, resinas de poliuretano, resinas de poliolefina, resinas de polifenilenéter, resinas de benzociclobuteno, resinas de benzoxazina, y resinas de silicona.

8. El laminado según la reivindicación 1, en el que el agente de curado comprende un agente de reticulación fenólico, una diamina, una poliamina, una diciandiamida o una diciandiamida sustituida.

9. El laminado según la reivindicación 1, en el que la composición de resina epoxídica pirorretardante comprende una resina epoxídica de novolaca y/o un agente de reticulación de novolaca.

10. Un procedimiento para preparar laminados eléctricos, que comprende formular una composición pirorretardante como se define en la reivindicación 1, y aplicar a o impregnar en un sustrato dicha composición para obtener un sustrato revestido, calentar el sustrato revestido a una temperatura suficiente para extraer el disolvente de la formulación de resina epoxídica y opcionalmente curar de forma parcial la formulación para formar un prepreg, seguido del apilamiento de láminas de prepreg o de la estratificación de láminas de prepreg, en capas alternas, con una o más láminas de un material conductor, seguido del procesamiento para proporcionar laminados completamente procesados.

11. Un laminado eléctrico obtenido según el procedimiento según la reivindicación 10.

12. El prepreg obtenido según el procedimiento según la reivindicación 10.