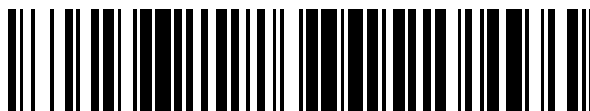


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 990**

51 Int. Cl.:

C08K 5/56 (2006.01)

C08K 5/34 (2006.01)

C08K 5/357 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2011 PCT/US2011/026786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011 WO11109463**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2011 E 11751252 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2542618**

54 Título: **Sistema de resina termoendurecible con baja pérdida dieléctrica de alta frecuencia para uso en componentes eléctricos**

30 Prioridad:

05.03.2010 US 310913 P

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

03.08.2020

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS
LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Wodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**TIETZE, ROGER y
NGUYEN, YEN-LOAN**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 776 990 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

Sistema de resina termoendurecible con baja pérdida dieléctrica de alta frecuencia para uso en componentes eléctricos

5 REFERENCIA CRUZADA A LA APLICACIÓN RELACIONADA

[0001] Esta solicitud reivindica prioridad a la patente de EE.UU. App. Ser. No. 61 / 310,913 presentada el 5 de marzo de 2010, que se incorpora aquí como referencia.

10 DECLARACIÓN SOBRE LA INVESTIGACIÓN O DESARROLLO PATROCINADO FEDERALMENTE

[0002] No aplicable.

15 CAMPO DE LA INVENCION

[0003] La presente descripción se refiere a composiciones de resinas termoendurecibles a base de benzoxazina y a sus usos en diversas aplicaciones, tales como, en la producción de un material preimpregnado, un tablero estratificado para placa de circuito impreso, un moldeo de material y un adhesivo.

20 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25 **[0004]** Los artículos preparados a partir de composiciones de resina que tienen una resistencia mejorada a temperaturas elevadas así como una baja pérdida dieléctrica son deseables para muchas aplicaciones. En particular, dichos artículos son deseables para su uso en preimpregnados y laminados para placas de circuito impreso (PCB) y aplicaciones de semiconductores, ya que las industrias se dirigen hacia mayores densidades de circuitos, mayor espesor de placa, soldaduras sin plomo, temperaturas más altas y entornos de uso de mayor frecuencia.

30 **[0005]** Los laminados, y particularmente los laminados revestidos de cobre estructural y eléctrico, se fabrican generalmente presionando, bajo temperaturas y presiones elevadas, varias capas de preimpregnados parcialmente curados y opcionalmente capas de cobre. Los preimpregnados generalmente se fabrican impregnando una composición de resina epoxídica termoestable curable en un sustrato poroso, tal como una esterilla de fibra de vidrio, seguido de procesamiento a temperaturas elevadas para promover un curado parcial de la resina epoxídica en la esterilla hasta una "etapa B". El curado completo de la resina epoxi impregnada en la estera de fibra de vidrio típicamente ocurre durante la etapa de laminación cuando las capas preimpregnadas se presionan a alta presión y

35 temperaturas elevadas durante un cierto período de tiempo.

40 **[0006]** Mientras que las composiciones de resina epoxi son conocidas por impartir propiedades térmicas mejoradas para la fabricación de preimpregnados y laminados, composiciones de resina tales epoxi son típicamente más difíciles de procesar, más caras para formular, y pueden sufrir de capacidades de rendimiento inferior para circuitos de placa de circuito impreso complejo y para mayores temperaturas de fabricación y uso.

45 **[0007]** A la luz de lo anterior, existe una necesidad en la técnica para composiciones de resina que pueden usarse en la preparación de artículos que tienen propiedades térmicas mejoradas y baja pérdida dieléctrica a alta frecuencia y para los procesos para producir tales artículos.

50 SUMARIO DE LA INVENCION

[0008] La presente divulgación proporciona una composición de resina termoendurecible que incluye:

- 55 (a) un componente de benzoxazina que comprende dos o más compuestos monómeros de benzoxazina, tal como se define en la reivindicación 1; y
- (b) al menos una resina epoxídica caracterizada porque un producto curado resultante formado curando la composición de resina termoendurecible contiene al menos dos o más de las siguientes propiedades bien equilibradas: (1) una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor que aproximadamente 170°C; (2) una temperatura de descomposición (Td) mayor de aproximadamente 300°C; (3) un tiempo de delaminación a 288°C (T288) mayor de aproximadamente 1 minuto; (4) una clasificación de resistencia al fuego UL94 de al menos VI; (5) una tangente de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 0,010 a 10 GHz; y (6) una constante de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 4,00 a 10 GHz.

60 **[0009]** Otro aspecto de la presente descripción se refiere al uso de la anterior composición de resina termoendurecible para obtener un material preimpregnado o una lámina recubierta de metal; y, a un laminado obtenido laminando el preimpregnado y/o la lámina recubierta de metal.

65 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0010] De acuerdo con ciertas realizaciones, las composiciones de resina termoendurecible descrita en este

documento son sustancialmente libres de halógenos o libres de halógenos. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre de halógeno" se refiere a composiciones que no incluyen ningún grupo halógeno unido covalentemente en la composición final, pero pueden incluir cantidades mínimas de halógenos residuales que están presentes en cualquier disolvente halogenado restante o cantidades residuales de halógeno que lixivian de cualquier recipiente o material de vidrio utilizado para sintetizar y/o almacenar las composiciones. En ciertos ejemplos, sustancialmente libre de halógeno se refiere a menos de aproximadamente 0,12% en peso de contenido de halógeno total en la composición final, más particularmente menos de aproximadamente 0,09% en peso de contenido de halógeno total en la composición final. Aunque pueden estar presentes cantidades residuales de halógeno en las composiciones finales, la cantidad residual no imparte ni se retrae de las propiedades físicas, por ejemplo, retardo de llama, resistencia al desprendimiento, propiedades dieléctricas, etc., de la composición final. Además, cualquier cantidad residual de halógeno que esté presente no genera cantidades apreciables de dioxina u otras sustancias tóxicas durante la quema para considerarse un peligro para la salud de los mamíferos, como los humanos.

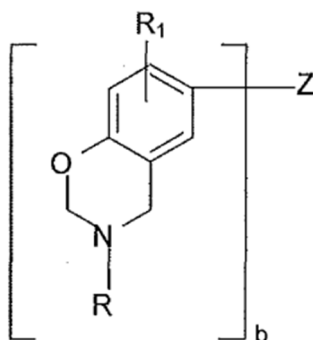
[0011] Los expertos en la materia reconocerán, dado el beneficio de esta descripción, que las composiciones de resina termoendurecible y los artículos hechos usando las composiciones de resina termoendurecible proporcionan ventajas significativas que no se logran con las composiciones del estado de la técnica. Las composiciones de resina termoendurecible se pueden usar en el ensamblaje de varios artículos de una o varias capas que incluyen, entre otros, laminados, tableros de circuitos impresos, artículos moldeados, plásticos de aviones, portadores de chips de silicio, compuestos estructurales, láminas recubiertas de resina, sustratos no reforzados para aplicaciones de interconexión de circuitos de alta densidad y otras aplicaciones adecuadas donde puede ser deseable usar artículos de una o varias capas que tengan propiedades ignífugas y/o excelentes propiedades eléctricas, especialmente a alta frecuencia.

[0012] Según un aspecto, la presente descripción está dirigida a una composición de resina termoendurecible que incluye: (a) un componente de benzoxazina que comprende dos o más compuestos de benzoxazina de monómero; y (b) al menos una resina epoxi caracterizada porque un producto curado resultante formado curando la composición de resina termoendurecible contiene al menos dos o más de las siguientes propiedades bien equilibradas: (1) una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor que aproximadamente 170°C; (2) una temperatura de descomposición (Td) mayor de aproximadamente 300°C; (3) un tiempo de delaminación a 288°C (T288) mayor de aproximadamente 1 minuto; (4) una clasificación de resistencia al fuego UL94 de al menos V1; (5) una tangente de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 0,010 a 10 GHz; y (6) una constante de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 4,00 a 10 GHz.

Componente de benzoxazina

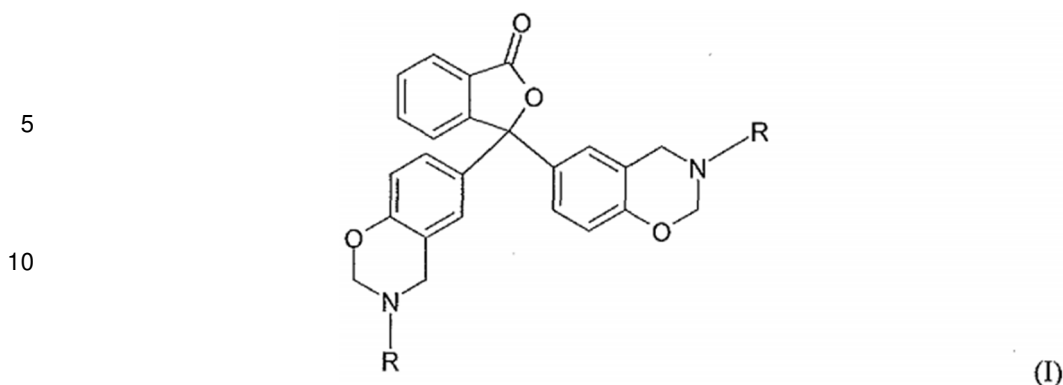
[0013] La composición de resina termoendurecible de la presente descripción incluye de aproximadamente 10-90 partes en peso, preferiblemente de alrededor de 30-50 partes en peso, y más preferiblemente de alrededor de 35-45 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible, de un componente de benzoxazina que comprende dos o más compuestos de monómero de benzoxazina. Como se usa en el presente documento, el término "monómero de benzoxazina" se refiere a un monómero que tiene al menos un grupo benzoxazina sustituido o no sustituido. El monómero de benzoxazina puede ser un compuesto de benzoxazina monofuncional, difuncional o trifuncional.

[0014] El monómero de benzoxazina puede ser representado por la fórmula general

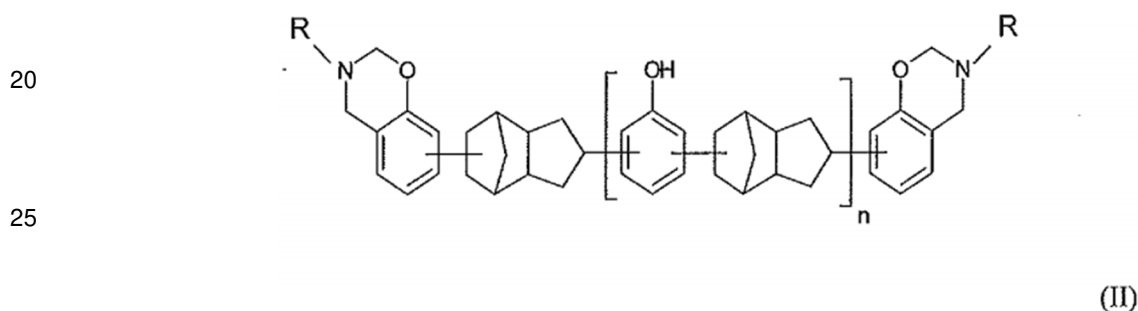


en donde b es un número entero de 1 a 3; R es un grupo C₁-C₂₀ alquilo sustituido o no sustituido, un grupo C₂-C₂₀ alqueno sustituido o no sustituido, un grupo C₆-C₂₀ arilo sustituido o no sustituido, un grupo C₂-C₂₀ heteroarilo sustituido o no sustituido, un grupo C₄-C₂₀ carbocíclico sustituido o no sustituido, un grupo C₂-C₂₀ heterocíclico sustituido o no sustituido, o un grupo C₃-C₁₀ cicloalquilo; R₁ es hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alqueno; y Z es un enlace directo (cuando b = 2), un grupo C₁-C₂₀ alqueno sustituido o no sustituido, un grupo C₆-C₂₀ arileno sustituido o no sustituido, un grupo C₂-C₂₀ heteroarileno sustituido o no sustituido o C=O.

[0015] En una realización, al menos uno de los monómeros de benzoxazina es un compuesto de la fórmula general (I)



y al menos otro monómero de benzoxazina es un compuesto de la fórmula general (II):



30 en donde cada R es, independientemente el uno del otro, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, C₁-C₈ alquilo no sustituido o sustituido o C₃-C₈ cicloalquilo no sustituido o sustituido y n es un número entero de 0 a 5. Los sustituyentes adecuados en los grupos R incluyen amino, C₁-C₄ alquilo y alilo. Pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en el grupo R. Preferiblemente, los grupos R son iguales y más preferiblemente son fenilo.

35 **[0016]** La cantidad relativa del compuesto de monómero de benzoxazina de fórmula (I) y el compuesto de monómero de benzoxazina de la fórmula (II) puede ser 90:10-10:90 (peso:peso), preferiblemente 70:30-30:70 (peso:peso) y más preferiblemente 60:40-40:60 (peso:peso), y aún más preferiblemente aproximadamente 50:50 (peso:peso).

40 **[0017]** Los ejemplos de compuestos de monómero de benzoxazina que se pueden usar incluyen los disponibles comercialmente de varias fuentes, incluyendo Huntsman Advanced Materials Americas LLC., Georgia Pacific Resins Inc. y Shikoku Chemicals Corporation. Los compuestos de monómero de benzoxazina también se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto de fenol, por ejemplo, bisfenol A o fenoltaleína o dicitopentadieno novolak, con un aldehído, por ejemplo, formaldehído y una amina primaria, en condiciones en las que se elimina el agua. La relación molar de compuesto fenólico a aldehído puede ser de aproximadamente 1:3 a 1:10, preferiblemente de aproximadamente 1:4 a 1:7, y más preferiblemente de aproximadamente 1:4,5 a 1:5. La relación molar de compuesto de fenol a reactivo de amina primaria puede ser de aproximadamente 1:1 a 1:3, preferiblemente de aproximadamente 1:1,4 a 1:2,5, y más preferiblemente de aproximadamente 1:2,1 a 1:2,2. Los ejemplos de aminas primarias incluyen: mono o di-aminas aromáticas, aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas y monoaminas heterocíclicas; por ejemplo, anilina, o-, m- y p-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-diaminodifenilo metano, ciclohexilamina, butilamina, metilamina, hexilamina, alilamina, furfurilamina, etilendiamina y propilendiamina. Las aminas pueden, en su parte respectiva de carbono, ser sustituidas por C₁-C₈ alquilo o alilo. Aminas primarias preferidas son según la fórmula general R_aNH₂, en donde R_a es alilo, fenilo no sustituido o sustituido, no sustituido o sustituido C₁-C₈ alquilo o no sustituido o sustituido C₃-C₈ cicloalquilo. Los sustituyentes adecuados en el grupo R_a incluyen amino, C₁-C₄ alquilo y alilo. Típicamente, uno a cuatro sustituyentes pueden estar presentes en el grupo R_a. Preferiblemente, R_a es fenilo.

Resina epoxi

60 **[0018]** La composición de resina termoendurecible de la presente descripción también incluye de aproximadamente 2-60 partes en peso, preferiblemente de alrededor de 10-40 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible, de al menos un grupo epoxi resina.

65 **[0019]** La resina epoxi para su uso en la presente divulgación no está particularmente limitado, pero preferentemente es una resina epoxi que tiene dos o más grupos epoxi en una molécula. Los ejemplos de los mismos incluyen resinas epoxídicas novolak preparadas por epoxidación de una resina novolak obtenida por condensación o co-condensación de un fenol tal como fenol, cresol, xilenol, resorcina, catecol, bisfenol A o bisfenol F y/o un naftol tal como α-naftol, β-naftol o dihidroxinaftaleno con un compuesto que contiene un grupo aldehído como formaldehído, acetaldehído,

propionaldehído, benzaldehído o salicilo aldehído en presencia de un catalizador ácido, como la resina epoxi novolak fenólica y la resina epoxi novolak orto-cresol; éteres diglicídicos de bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, bifenol sustituido o no sustituido con alquilo, fenol a base de estilbena o similares (resina epoxídica de bisfenol, resina epoxídica de bifenilo y resina epoxídica de estilbena) y éteres de glicidilo de un alcohol como butanodiol, polietilenglicol o polipropilenglicol; resinas epoxídicas de éster de glicidilo preparadas usando un ácido carboxílico tal como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico o similares; resinas epoxi de glicidilo o metilglicidilo que tienen un átomo de nitrógeno tal como de anilina o ácido isocianúrico, un hidrógeno activo unido al mismo está sustituido con un grupo glicidilo; resinas epoxídicas alicíclicas obtenidas por epoxidación intramolecular de un enlace olefínico tal como diepóxido de vinilciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexilmetilo-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y 2-(3,4-epoxi)ciclohexilo-5,5-espiro(3,4-epoxi)ciclohexano-m-dioxano; éteres de glicidilo de resinas fenólicas modificadas con para-xilileno y/o metaxilileno; éteres de glicidilo de resinas de fenol modificadas con terpeno; éteres de glicidilo de resinas de fenol modificadas con dicitropentadieno; éteres de glicidilo de resinas de fenol modificadas con ciclopentadieno; éter glicídico de resinas fenólicas modificadas en anillo aromáticas policíclicas; éteres de glicidilo de resinas de fenol que contienen anillos de naftaleno; resinas epoxídicas novolacas fenólicas halogenadas; resinas epoxi de hidroquinona; resinas epoxídicas de trimetilolpropano; resinas epoxídicas alifáticas lineales obtenidas por oxidación de un enlace olefínico con un perácido tal como ácido peracético; resinas epoxídicas de difenilmetano; epóxido de resinas de aralquilo fenol tales como resinas de fenol aralquilo y resinas de naftol aralquilo; resinas epoxídicas que contienen átomos de azufre; y resinas epoxídicas de naftaleno, y estas resinas pueden usarse solas o en combinación de dos o más.

Catalizador

[0020] La composición de resina termoendurecible puede contener además un catalizador para el curado más eficiente. Así, en otro aspecto, la composición de resina termoendurecible también contiene de aproximadamente 0,1-50 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5-45 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible, de un catalizador.

[0021] Ejemplos de catalizadores adecuados para el uso incluyen compuestos de amina, compuestos producidos a partir de los compuestos de amina, compuestos de amina terciaria, compuestos de imidazol, compuestos de hidrazida, compuestos de melamina, anhídridos de ácido, compuestos fenólicos, compuestos de éster cianato, dicitropentamidas, y sus mezclas.

[0022] Ejemplos de compuestos de amina incluyen, pero no se limitan a, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dietilaminopropilamina, metilendianilina, bencilmetilamina, polioxipropilendiamina, polioxipropilentriamina, amina cicloalifática y sus derivados tales como mentenodiamina, isoforondiamina, bis (4-amino-3-metilciclohexilo)metano, diaminodiciclohexilmetano, bis(aminometilo)ciclohexano y N-aminoetilpiperazina, m-xilendiamina, diaminodifenilsulfona, m-fenilendiamina y α -(m/p-aminofenilo)etilamina.

[0023] Los ejemplos de compuestos producidos a partir de los compuestos de amina anteriores incluyen, pero sin limitación, poliaminoamidas producidas a partir de los compuestos de amina y compuestos de ácido carboxílico tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioco, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido dihidroisoftálico, ácido tetrahidroisoftálico, ácido hexahidroisoftálico; compuestos de poliaminoamida producidos a partir de los compuestos de amina y compuestos de maleimida tales como diaminodifenilmetano-bismaleimida; compuestos de cetimina producidos a partir de los compuestos de amina y cetonas; y compuestos de poliamino producidos a partir de los compuestos de amina y otros compuestos tales como compuestos epoxídicos, urea, tiourea, aldehídos fenoles y compuestos acrílicos.

[0024] Los ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen, pero no se limitan a, N,N-dimetilpiperazina, piridina, picolina, bencildimetilamina, 2-(dimetilaminoetilo) fenol, 2,4,6-tris(dimetilaminoetilo) fenol y 1,8-diazabisciclo (5,4,0) undec-7-eno.

[0025] Los ejemplos de compuestos de imidazol incluyen, pero no se limitan a, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etilo-4-metilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecimidazol y 2-fenilimidazol.

[0026] Ejemplos de compuestos de hidrazida incluyen, pero no se limitan a, 1,3-bis(hidrazinocarboetilo)-5-isopropilhidantoína, 7,11-octadecadieno-1,18-dicarbohidrazida, dihidrazida eicosano-diácido, y anhídrido de ácido adípico.

[0027] Un ejemplo de compuesto de melamina incluye, pero no limitado a, 2,4-diamino-6-vinilo-1,3,5-triazina.

[0028] Los ejemplos de anhídridos de ácido incluyen, pero no se limitan a, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, estireno anhídrido maleico, copolímeros de anhídrido piromelítico, anhídrido benzofenonatetracarboxílico, etilenglicol bisanhidrotrimelitato, glicerol trisanhidrotrimelitato, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido trialkiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido poliazelaico y anhídrido cloréndico.

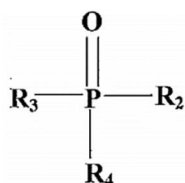
[0029] Los ejemplos de compuestos de fenol incluyen, pero no se limitan a, fenol-novolac, o-cresol-novolac, p-cresol-novolac, t-butilfenol-novolac, y cresol-novolac tiene una estructura de dicitopentadieno.

5 [0030] Los ejemplos de compuestos de éster de cianato incluyen compuestos que tienen uno o más grupos funcionales de éster de cianato, -OCN, que incluyen, pero no se limitan a, 1,1'-bis(4-cianotofenilo)etano, bis(4-cianato-3,5-dimetilfenilo)metano, 1,3-bis(cianotofenilo-1-(1-metilo-etiltilo-etilideno)), 2,2'-bis(4-cianotofenilo)isopropilideno.

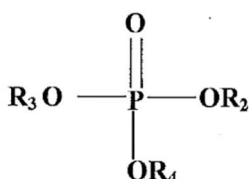
Retardante de llama

10 [0031] En otro aspecto, la composición de resina termoendurecible incluye además un retardante de la llama fosfonado. En ciertas realizaciones, la composición de resina termoendurecible incluye entre aproximadamente 1 parte en peso y aproximadamente 20 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible, del retardante de llama fosfonado. En otras realizaciones, la composición de resina termoendurecible incluye entre aproximadamente 4 partes en peso y aproximadamente 15 partes en peso del retardante de llama fosfonado, y preferiblemente entre aproximadamente 5 partes en peso y aproximadamente 10 partes en peso, por 100 partes en peso del termoendurecible composición de resina, del retardante de llama fosfonado.

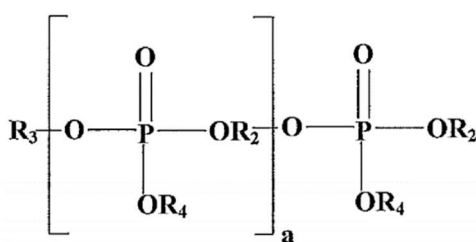
15 [0032] La forma química exacta del retardante de llama fosfonado puede variar en función de la composición de resina termoendurecible. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el retardante de llama fosfonado tiene una fórmula como se muestra a continuación en las fórmulas (III)-(V).



(III)



(IV)



(V)

20 [0033] En las fórmulas (III)-(V), R₂, R₃ y R₄ cada uno se puede seleccionar independientemente de entre el grupo que consiste en grupos alquilo o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, grupos alicíclico sustituido o no sustituido y heterocíclico sustituido o no sustituido que incluyen nitrógeno, oxígeno y/o fósforo; y a es un número entero de 1 a 20.

25 [0034] Los ejemplos de materiales comercialmente disponibles que se pueden utilizar incluyen, pero no se limitan a, polifosfatos de amonio tales como Exolit APP-422 y APP-423 (comercialmente disponible de Clariant), y retardantes de llama Antiblaze® MC (disponibles comercialmente de Albemarle), polifosfatos de melamina como Melapurg-200 y Melapurg-MP (disponibles comercialmente de Ciba) y Fyrol (V-MP) (disponible comercialmente de Akzo Nobel), fosfonatos orgánicos como OP-930 y OP-1230 (disponibles comercialmente de Clariant) y fosfonatos de polifenileno tales como Fyrol PMP (disponible comercialmente de Akzo Nobel).

Aditivos opcionales

30 [0035] La composición de resina termoendurecible también puede incluir, si es necesario, aditivos para mejorar la

fuerza, la liberación de propiedades, resistencia a la hidrólisis, la conductividad eléctrica y otras características. Los aditivos se pueden agregar a la composición de resina termoendurecible en una cantidad de menos de aproximadamente 50 partes en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 30 partes en peso y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 20 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible.

[0036] Tales aditivos opcionales pueden incluir rellenos inertes particulados tales como talco, arcilla, mica, sílice, alúmina, y el calcio del carbonato. Los potenciadores de la humectabilidad de la tela (por ejemplo, agentes humectantes y agentes de acoplamiento) también pueden ser ventajosos bajo ciertas condiciones. Además, también pueden estar presentes materiales como antioxidantes, estabilizadores térmicos y ultravioleta, lubricantes, agentes antiestáticos, esferas micro o huecas, tintes y pigmentos.

Disolvente orgánico

[0037] En algunas realizaciones, la composición de resina termoendurecible se puede disolver o dispersar en un disolvente orgánico. La cantidad de disolvente no está limitada, pero típicamente es una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de sólidos en el disolvente de al menos 30% a no más de 90% de sólidos, preferiblemente entre aproximadamente 55% y aproximadamente 85% de sólidos, y más preferiblemente entre aproximadamente 60% y aproximadamente 75% de sólidos.

[0038] El disolvente orgánico no está específicamente limitado y puede ser una cetona, un hidrocarburo aromático, un éster, una amida o un alcohol. Más específicamente, los ejemplos de disolventes orgánicos que pueden usarse incluyen, acetona, metilo etilo cetona, metilo isobutilo cetona, ciclohexanona, tolueno, xileno, acetato de metoxietilo, acetato de etoxietilo, acetato de butoxietilo, acetato de etilo, N-metilpirrolidona formamida, N-metilformamida, NN-dimetilacetamida, metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicol monometilo éter, etilenglicol monoetilo éter, dietilenglicol, trietilenglicol monometilo éter, trietilenglicol monoetilo éter, trietilenglicol, propilenglicol monometilo éter, dipropilenglicol monoetilo éter, propilenglicol monopropil éter, éter monopropílico de dipropilenglicol y mezclas de los mismos.

[0039] Las composiciones de resina termoendurecible de la presente divulgación se pueden preparar de manera conocida, por ejemplo, mezclando previamente los componentes individuales y luego la mezcla de estas premezclas, o mediante la mezcla de todos los componentes juntos usando dispositivos usuales, tales como un recipiente agitado, varilla de agitación, molino de bolas, mezclador de muestras, mezclador estático o mezclador de cinta. Una vez formulada, la composición de resina termoendurecible de la presente descripción puede envasarse en una variedad de recipientes tales como recipientes de acero, estaño, aluminio, plástico, vidrio o cartón.

[0040] De acuerdo con otra realización, la composición de resina termoendurecible de la presente descripción se prepara mezclando entre sí de aproximadamente 10-90 partes en peso del componente de benzoxazina y de aproximadamente 2-60 partes en peso de la resina epoxi. En otra realización, la composición de resina termoendurecible se prepara mezclando juntos de aproximadamente 10-90 partes en peso del componente de benzoxazina, de aproximadamente 2-60 partes en peso de la resina epoxídica, de aproximadamente 0,1-50 partes en peso de catalizador, de aproximadamente 1-20 partes en peso del retardante de llama fosfonado, y de aproximadamente 1-50 partes en peso del disolvente, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible. La composición de resina termoendurecible, una vez mezclada, puede aplicarse luego a un artículo o sustrato y curarse a una temperatura superior a 150°C para formar un artículo compuesto.

[0041] La composición de resina termoendurecible de la presente descripción puede ser utilizada para hacer artículos de material compuesto por técnicas bien conocidas en la industria tales como por pultrusión, moldeo, encapsulación o recubrimiento. Las composiciones de resina termoendurecible de la presente descripción, debido a sus propiedades térmicas, son especialmente útiles en la preparación de artículos para uso en aplicaciones de uso continuo a alta temperatura. Los ejemplos incluyen laminados eléctricos y encapsulación eléctrica. Otros ejemplos incluyen polvos de moldeo, recubrimientos, piezas compuestas estructurales y juntas.

[0042] En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un procedimiento para preparar un artículo recubierto de resina. Los pasos del proceso incluyen poner en contacto un artículo o un sustrato con una composición de resina termoestable de la presente descripción. Las composiciones de la presente divulgación pueden ponerse en contacto con el artículo o sustrato por cualquier método conocido por los expertos en la materia. Los ejemplos de tales métodos de contacto incluyen recubrimiento en polvo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por troquel, recubrimiento por rodillo, proceso de infusión de resina y contacto del artículo con un baño que contiene la composición de resina termoendurecible. En una realización, el artículo o sustrato se pone en contacto con la composición de resina termoendurecible en un baño de barniz. En otra realización, la presente divulgación proporciona artículos o sustratos, especialmente preimpregnados y laminados, preparados por el proceso de la presente divulgación.

[0043] En aún otro aspecto, la presente divulgación proporciona un preimpregnado obtenido impregnando el refuerzo con la composición de resina termoendurecible de la presente divulgación.

[0044] La presente descripción también proporciona un papel de aluminio recubierto de metal obtenido mediante el recubrimiento de una lámina de metal con la composición de resina termoendurecible de la presente descripción.

5 [0045] En otro aspecto más, la presente descripción también proporciona un laminado con propiedades mejoradas obtenidas por laminación del preimpregnado por encima y/o la lámina recubierta de metal por encima.

10 [0046] La composición de resina termoendurecible de la presente divulgación es susceptible de impregnación de refuerzos, por ejemplo, tela de vidrio, y se cura en productos que tienen resistencia al calor y/o de baja pérdida dieléctrica a alta frecuencia, por lo que la composición es adecuada para la fabricación de los laminados que tienen un buen equilibrio de propiedades, son muy confiables con respecto a la resistencia mecánica y están aislados eléctricamente a altas temperaturas. Los refuerzos o materiales de refuerzo que pueden recubrirse con la composición de resina termoendurecible de la presente descripción incluyen cualquier material que sería utilizado por un experto en la técnica en la formación de compuestos, preimpregnados y laminados. Los ejemplos de sustratos apropiados incluyen materiales que contienen fibras, tales como tela tejida, malla, estera, fibras y refuerzos de aramida no tejidos. 15 Preferiblemente, dichos materiales están hechos de vidrio, fibra de vidrio, cuarzo, papel, que puede ser celulósico o sintético, un sustrato de resina termoplástica como refuerzos de aramida, polietileno, poli(p-fenileneretereftalamida), poliéster, politetrafluoroetileno y poli(p-fenilbenzobistiazol), poliestireno sindiotático, carbono, grafito, cerámica o metal. Los materiales preferidos incluyen vidrio o fibra de vidrio, en forma de tela tejida o estera.

20 [0047] En una realización, el material de refuerzo se pone en contacto con un baño de barniz que comprende la composición de resina termoendurecible de la presente descripción disuelta y mezclan íntimamente en un disolvente o una mezcla de disolventes. El recubrimiento se produce en condiciones tales que el material de refuerzo está recubierto con la composición de resina termoendurecible. Posteriormente, los materiales de refuerzo recubiertos se pasan a través de una zona calentada a una temperatura suficiente para hacer que los solventes se evaporen, pero por debajo de la temperatura a la que la composición de resina termoendurecible sufre un curado significativo durante el tiempo de residencia en la zona calentada. 25

30 [0048] El material de refuerzo tiene preferiblemente un tiempo de residencia en el baño de desde 1 segundo a 300 segundos, más preferiblemente de 1 segundo a 120 segundos, y lo más preferiblemente de 1 segundo a 30 segundos. La temperatura de dicho baño es preferiblemente de 0°C a 100°C, más preferiblemente de 10°C a 40°C, y lo más preferiblemente de 15°C a 30°C. El tiempo de residencia del material de refuerzo recubierto en la zona calentada es de 0,1 minutos a 15 minutos, más preferiblemente de 0,5 minutos a 10 minutos, y lo más preferiblemente de 1 minuto a 5 minutos.

35 [0049] La temperatura de dicha zona es suficiente para causar cualesquiera disolventes restantes para volatilizar distancia pero no tan alta como para resultar en un curado completo de los componentes durante el tiempo de residencia. Las temperaturas preferibles de dicha zona son de 80°C a 250°C, más preferiblemente de 100°C a 225°C, y lo más preferiblemente de 150°C a 210°C. Preferiblemente, hay un medio en la zona calentada para eliminar el solvente, ya sea haciendo pasar un gas inerte a través del horno, o aspirando un ligero vacío en el horno. En muchas realizaciones, los materiales recubiertos están expuestos a zonas de temperatura creciente. Las primeras zonas están diseñadas para hacer que el solvente se volatilice para que pueda eliminarse. Las zonas posteriores están diseñadas para dar como resultado un curado parcial de los componentes de resina termoendurecible (estadificación B). 40

45 [0050] Una o más láminas de material preimpregnado se procesan preferiblemente en laminados opcionalmente con una o más láminas de conductor eléctricamente material tal como cobre. En dicho procesamiento adicional, uno o más segmentos o partes del material de refuerzo recubierto se ponen en contacto entre sí y/o el material conductor. Posteriormente, las partes en contacto se exponen a presiones elevadas y temperaturas suficientes para provocar el curado de los componentes, en donde la resina en las partes adyacentes reacciona para formar una matriz de resina continua entre el material de refuerzo. Antes de curarse, las partes pueden cortarse y apilarse o doblarse en una parte de la forma y grosor deseados. Las presiones utilizadas pueden ser de 1 psi a 1000 psi, prefiriéndose de 10 psi a 800 psi. La temperatura utilizada para curar la resina en las partes o laminados depende del tiempo de residencia particular, la presión utilizada y la resina utilizada. Las temperaturas preferidas que se pueden usar están entre 100°C y 250°C, más preferiblemente entre 120°C y 220°C, y lo más preferiblemente entre 170°C y 200°C. Los tiempos de residencia son preferiblemente de 10 minutos a 120 minutos. y más preferiblemente de 20 minutos a 90 minutos. 50

55 [0051] En una realización, el proceso es un proceso continuo en el que se toma el material de refuerzo del horno y apropiadamente dispuesto en la forma y grosor deseado y se presiona a muy altas temperaturas para tiempos cortos. En particular, tales altas temperaturas son de 180°C a 250°C, más preferiblemente de 190°C a 210°C, en tiempos de 1 minuto a 10 minutos y de 2 minutos a 5 minutos. Tal prensado de alta velocidad permite la utilización más eficiente de los equipos de procesamiento. En tales realizaciones, el material de refuerzo preferido es una banda de vidrio o tela tejida. 60

65 [0052] En algunas realizaciones es deseable someter el laminado o el producto final a un post-curado fuera de la prensa. Este paso está diseñado para completar la reacción de curado. El post curado generalmente se realiza a una temperatura de 130°C a 220°C durante un período de tiempo de 20 minutos a 200 minutos. Este paso de curado posterior puede realizarse al vacío para eliminar cualquier componente que pueda volatilizarse.

[0053] En otro aspecto, la composición de resina termoendurecible, tras la mezcla y curado, proporciona un producto curado, por ejemplo un laminado, con excelentes propiedades bien equilibradas. Las propiedades del producto curado que están bien equilibradas de acuerdo con la presente descripción incluyen al menos dos de: una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor que aproximadamente 170°C, preferiblemente mayor que aproximadamente 175°C, y más preferiblemente mayor que aproximadamente 180°C; una C, y más preferiblemente mayor que aproximadamente 325°C; un tiempo de delaminación a 288°C (T₂₈₈) mayor de aproximadamente 1 minuto, preferiblemente mayor de aproximadamente 10 minutos y más preferiblemente mayor de aproximadamente 30 minutos, un retardo de llama en términos de una clasificación UL94 de al menos V1 y preferiblemente V0; una tangente de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 0,010 a 10 GHz, preferiblemente menos de aproximadamente 0,0097 a 10 GHz y más preferiblemente menos de aproximadamente 0,0095 a 10 GHz; y una constante dieléctrica de menos de aproximadamente 4,00 a 10 GHz, preferiblemente menos de aproximadamente 3,80 a 10 GHz, más preferiblemente menos de aproximadamente 3,70 a 10 GHz, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 3,55 a 10 GHz.

EJEMPLOS

[0054] Se añadieron los siguientes componentes en la Tabla 1 a un recipiente de vidrio y se mezclaron suficientemente hasta la homogeneidad para formar una composición de resina termoendurecible de acuerdo con la presente descripción.

TABLA 1

Componente	Ejemplo 1 (% en peso)	Ejemplo 2 (% en peso)	Ejemplo 3 (% en peso)	Ejemplo 4 (% en peso)	Ejemplo 5 (% en peso)
Benzoxazina basada en fenoltaleína	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
Benzoxazina basada en dicitopentadieno	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
Epoxi a base de naftaleno	25,2	7,6	7,5	15	5,5
Retardante de llama fosfonado	7,7	9,5	12,0	9,5	12
Anhídrido maleico de estireno	12,6	27,7	25,2	20,3	27,7
MEK	30	30	30	30	30

[0055] Las composiciones de resina termoendurecibles fueron entonces analíticamente probadas y exhibieron las siguientes propiedades:

TABLA 2

Propiedad	Ejemplos 1 a 5
Aspecto (visual)	Líquido ámbar claro
% de sólidos	68%-72%
Tiempo de gel a 171°C	300 s - 600 s
Color (Gardner, ISO 4630)	13-14
Viscosidad a 25°C (ISO 12058-1)	200 cPs a 700 cPs
Punto de inflamación (ISO 2719)	25°F (MEK)

[0056] Los barnices que contienen las composiciones de resina termoendurecible de los Ejemplos 1 a 5 se prepararon luego mediante la adición adicional de un agente de curado de amina y disolvente. Cada barniz se usó luego para impregnar tela de vidrio (con un contenido de resina de 35-50% en peso). El sustrato impregnado se escalonó en B calentando a 171°C durante 1-2 minutos para producir una prepeg con un flujo de resina del 5-10%. Luego se produjo un laminado apilando láminas de prepeg y luego calentándolas a una temperatura de aproximadamente 185°C y a una presión de aproximadamente 250 psi durante 1,5-3 horas. El laminado se probó analíticamente y exhibió las siguientes propiedades:

TABLA 3
(Todas las propiedades medidas en 6 capas a 8 capas 2116 laminado de tela de vidrio según IPC TM13949)

	Propiedades eléctricas después de la prensa	Instrumento de prueba y método	Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5
5	A 10 GHz:	PNA E8364B (Agilent Tech. Inc.)					
	Constante dieléctrica	(anализador de red vectorial)	4,59	3,66	4,20	3,53	3,95
10	Tangente pérdida	Dividir los resonadores dieléctricos	0,0094	0,0087	0,0087	0,0097	0,009
	Método: CGTM						
	Propiedades térmicas	Método de prueba					
15	Temp. de transición del vidrio (° C)	DSC	170-180	170-180	160-170	170-190	170-180
	Tiempo para deslaminar a 288°C (T288), (min)	TMA	30	*	*	30	**
20	Descomposición (° C)	TGA	300-500	300-500	300-500	300-500	300-500
	Inflamabilidad	UL 94	V1	V1	V0	V0	V1
	(* = no probado)						

25 **[0057]** Aunque se ha descrito en detalle anteriormente hacer y usar varias realizaciones de la presente divulgación, debe apreciarse que la presente descripción proporciona muchos conceptos inventivos aplicables que pueden incorporarse en una amplia variedad de contextos específicos. Las realizaciones específicas discutidas en este documento son meramente ilustrativas de formas específicas de hacer y usar la divulgación, y no delimitan el alcance de la divulgación.

30

35

40

45

50

55

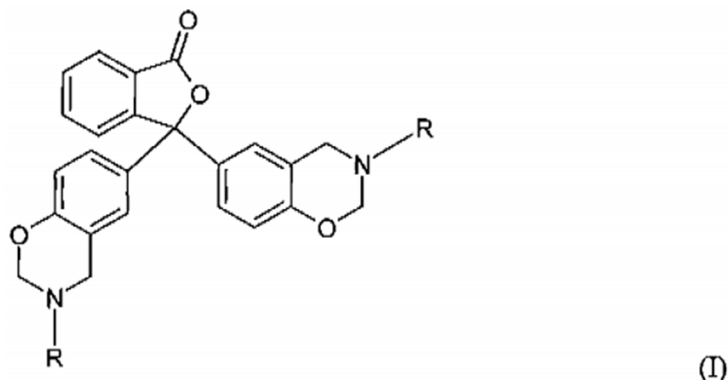
60

65

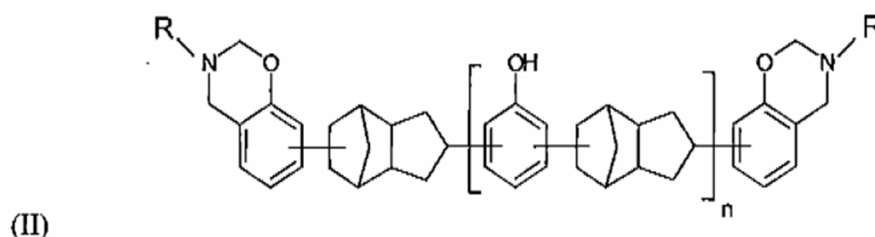
REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina termoendurecible que comprende:

- 5 (a) un componente de benzoxazina que comprende dos o más compuestos de monómero de benzoxazina; en donde al menos uno de los monómeros de benzoxazina es un compuesto de la fórmula general (I)



y al menos otro monómero de benzoxazina es un compuesto de la fórmula general (II):



en donde cada R es, independientemente uno del otro, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, C₁-C₈ alquilo no sustituido o sustituido o C₃-C₈ cicloalquilo no sustituido o sustituido y n es un número entero de 0 a 5, y

(b) al menos una resina epoxídica **caracterizada porque** un producto curado resultante formado curando la composición de resina termoendurecible contiene al menos dos o más de las siguientes propiedades bien equilibradas: (1) una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor que aproximadamente 170°C; (2) una temperatura de descomposición (T_d) mayor de aproximadamente 300°C; (3) un tiempo de delaminación a 288°C (T₂₈₈) mayor de aproximadamente 1 minuto; (4) una clasificación de resistencia al fuego UL94 de al menos V1; (5) una tangente de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 0,010 a 10 GHz; y (6) una constante de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 4,00 a 10 GHz.

2. La composición de resina termoestable de la reivindicación 1, en donde cada R es fenilo.

3. La composición de resina termoestable de la reivindicación 1, en donde la resina epoxídica es una resina epoxídica que tiene dos o más grupos epoxídicos en una molécula.

4. La composición de resina termoendurecible de la reivindicación 3, que comprende además un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de amina, un compuesto producido a partir del compuesto de amina, un compuesto de amina terciaria, un compuesto de imidazol, un compuesto de hidrazida, un compuesto de melamina, un anhídrido de ácido, un compuesto fenólico, un compuesto de éster de cianato, una dicianidamida y una mezcla de los mismos.

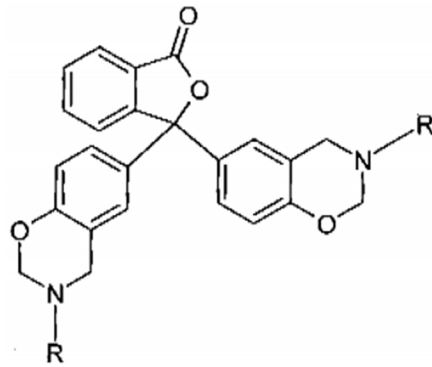
5. La composición de resina termoestable de la reivindicación 4, que comprende además un retardante de llama fosfonado.

6. Una composición de resina termoendurecible que comprende:

- (a) 10-90 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible, de un componente de benzoxazina que comprende dos o más compuestos de monómero de benzoxazina en donde al menos uno de los monómeros de benzoxazina es un el compuesto de fórmula general (I)

5

10



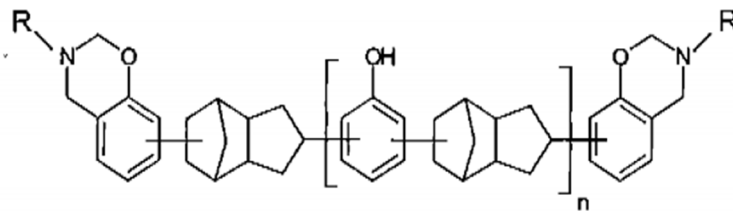
(I)

15

y al menos otro monómero de benzoxazina es un compuesto de fórmula general (II):

20

25



(II)

30

en donde cada R es, independientemente uno del otro, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, C₁-C₈ alquilo no sustituido o sustituido o C₃-C₈ cicloalquilo no sustituido o sustituido y n es un número entero de 0 a 5; y (b) 2-60 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoendurecible, de al menos una resina epoxídica **caracterizada porque** un producto curado resultante formado curando la composición de resina termoendurecible contiene al menos dos o más de las siguientes propiedades bien equilibradas: (1) una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor de aproximadamente 170°C; (2) una temperatura de descomposición (T_d) mayor de aproximadamente 300°C; (3) un tiempo de delaminación a 288°C (T₂₈₈) mayor de aproximadamente 1 minuto; (4) una clasificación de resistencia al fuego UL94 de al menos V1; (5) una tangente de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 0,010 a 10 GHz; y (6) una constante de pérdida dieléctrica de menos de aproximadamente 4,00 a 10 GHz.

35

40

7. La composición de resina termoestable de la reivindicación 6, en donde la cantidad relativa del compuesto de monómero de benzoxazina de fórmula (I) y el compuesto de monómero de benzoxazina de fórmula (II) es 90:10-10:90 (peso:peso), preferiblemente 70:30-30:70 (peso:peso) y más preferiblemente 60:40-40:60 (peso:peso), y aún más preferiblemente aproximadamente 50:50 (peso:peso).

45

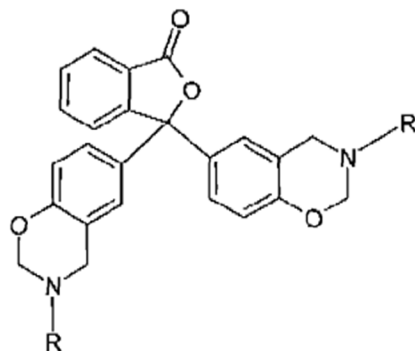
8. Un método para producir una composición de resina termoendurecible que comprende mezclar juntos:

50

(a) un componente de benzoxazina que comprende dos o más compuestos de monómero de benzoxazina en donde al menos uno de los monómeros de benzoxazina es un compuesto de fórmula general (I)

55

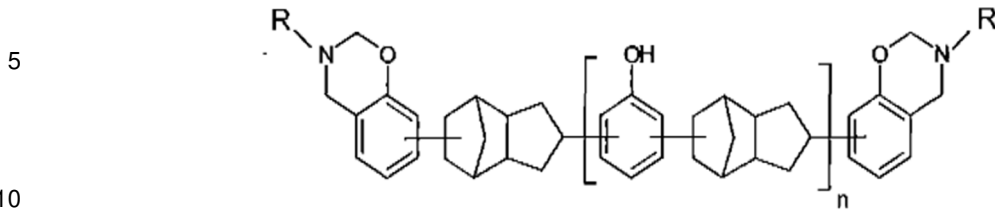
60



(I)

65

y al menos otro monómero de benzoxazina es un compuesto de la fórmula general (II):



(II)

15 en donde cada R es, independientemente uno de otro, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, C₁-C₈ alquilo no sustituido o sustituido o C₃-C₈ cicloalquilo no sustituido o sustituido y n es un número entero de 0 a 5; y
 20 (b) al menos una resina epoxídica; y opcionalmente
 (c) un catalizador;
 (d) un retardante de llama; y
 (e) un disolvente orgánico.

9. Una composición de resina termoendurecible producida según el método de la reivindicación 8.

25 10. Un proceso para producir un artículo recubierto, que comprende recubrir el artículo con una composición de resina termoendurecible según la reivindicación 1 y calentar el artículo para curar la composición de resina termoendurecible.

30 11. Un preimpregnado que comprende: (a) una tela tejida, y (b) una composición de resina termoendurecible según la reivindicación 1.

12. Un laminado que comprende: (a) un sustrato que incluye una composición de resina termoendurecible según la reivindicación 1; y (b) una capa de metal dispuesta en al menos una superficie de dicho sustrato.

35 13. El laminado de la reivindicación 12, en el que el sustrato comprende además un refuerzo de un tejido de vidrio tejido, en el que la composición de resina termoendurecible está impregnada en el tejido de vidrio tejido.

40 14. Una placa de circuito impreso (PCB) hecha del laminado de la reivindicación 12.

45

50

55

60

65

70