



(11) Número de Publicação: **PT 1174456 E**

(51) Classificação Internacional:

C08G 59/24 (2006.01) **C08G 59/38** (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) **C08L 63/00** (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2001.07.04**

(30) Prioridade(s): **2000.07.20 US 0620170**

(43) Data de publicação do pedido: **2002.01.23**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.10.11
012/2006**

(73) Titular(es):

**NATIONAL STARCH AND CHEMICAL
INVESTMENT HOLDING CORPORATION
CONCORD PLAZA - TALLEY 2, 3411
SILVERSIDER ROAD WILMINGTON, DELAWARE
19803-7663** US

(72) Inventor(es):

**MICHEL RUYTERS
NEIL CARPENTER
ROSEANN SCHULTZ** BE
BE
US

(74) Mandatário:

**ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA** PT

(54) Epígrafe: **COMPOSTO DE REVESTIMENTO COM ELEVADA TG**

(57) Resumo:

RESUMO**"COMPOSTO DE REVESTIMENTO COM ELEVADA Tg"**

Composição líquida à base de epoxi para revestimento, possuindo uma temperatura de transição para vidro igual ou superior a 200°C e compreendendo um epoxi ciclo-alifático, presente numa quantidade de 50 a 80 partes em peso; um epoxi aromático multi-funcional (possuindo mais do que dois grupos epoxi por molécula), presente numa quantidade de 20 a 50 partes em peso; um anidrido líquido, presente numa quantidade de 80 a 150 partes em peso; um acelerador latente básico, presente numa quantidade de 1 a 5 partes em peso; e um agente de volume, presente numa quantidade de 100 a 500 partes em peso.

DESCRIÇÃO**"COMPOSTO DE REVESTIMENTO COM ELEVADA Tg"****CAMPO DA INVENÇÃO**

A invenção baseia-se em compostos à base de epoxi, capazes de suportar temperaturas elevadas de serviço, e adequado para utilização como compostos encapsulantes ou de revestimento.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Muitos dispositivos electrónicos são utilizados em aplicações em que as temperaturas de serviço são tão elevadas quanto 180°C, tais como as aplicações automobilísticas sob a capota. Estes dispositivos electrónicos são encapsulados em, ou revestidos com, materiais orgânicos que devem ser capazes de suportar essas temperaturas. Adicionalmente, os materiais devem possuir um baixo coeficiente de expansão térmica (CET), dado que a temperatura imposta aos dispositivos flutua desde a temperatura ambiente sazonal até às elevadas temperaturas de serviço. A repetição dos ciclos térmicos a temperaturas tão variantes pode provocar a falha do dispositivo se o CET não for suficientemente baixo.

Os compostos favorecidos para estas utilizações

são compostos epoxi. É, tipicamente, possível conseguir um baixo CTE por adição de agentes de enchimento à composição de revestimento ou encapsulação. Contudo, as formulações epoxi clássicas utilizam resinas multifuncionais sólidas ou muito viscosas de modo a atingir uma elevada Tg, e esses compostos não possuem uma viscosidade suficientemente baixa para permitir a adição de agente de volume suficiente para se conseguir um baixo CET, como necessário para aplicações sob o capot. Podem ser adicionados diluentes à composição para diminuir a viscosidade o que, por sua vez, não permite atingir valores elevados de Tg.

Assim, existe uma necessidade de composições líquidas para revestimento ou encapsulação, que permitam a adição de um volume elevado de agente de volume, sem a adição de diluente e sem a perda dos valores elevados de Tg.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção é uma composição para revestimento, á base de epoxi, possuindo uma temperatura de transição para vidro igual ou superior a 200°C, um coeficiente de expansão térmica linear igual ou inferior a $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e uma viscosidade situada no intervalo entre 25 e 40 Pa.s. A composição epoxídica compreende um epoxi cicloalifático, presente numa quantidade de 50 a 80 partes em peso; um epoxi aromático multifuncional (possuindo mais de dois grupos epoxi por molécula), presente numa quantidade de 20 a 50 partes em peso; um anidrido líquido, presente numa

quantidade de 80 a 150 partes em peso; um acelerador latente básico, presente numa quantidade de 1 a 5 partes em peso; e um agente de volume, presente numa quantidade de 100 a 500 partes em peso. Tanto o epoxi cicloaromático como o epoxi aromático multifuncional serão líquidos, de modo a que a composição de enchimento possua uma viscosidade situada no intervalo indicado acima. A relação de equivalência entre o anidrido e o epoxi situar-se-á no intervalo de 0,8 - 1,2.

As resinas epoxi cicloalifáticas que podem ser utilizadas na composição para revestimento incluem carboxilato de 3,4-epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxiciclo-hexano (Union Carbide, ERL-4221), (Ciba-Geigy, CY-179) (ambos líquidos); adipato de bis(3,4-epoxiciclo-hexilmetilo) (Union Carbide, ERL-4299) (líquido; e 1,2-epoxi-4-(2-oxiranil)-ciclo-hexano com 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol (Daicel Chemical Industries, EHPE 3180) (sólido).

As resinas epoxi aromáticas multifuncionais adequadas para utilização na composição para revestimento, incluem, mas não se limitam a, resinas bis-F-epoxi multifuncionais (tal como a vendida por Dainippon Ink & Chemical como Epiclon 830S) (líquido); éter 2,6-(2,3-epoxipropil)-fenilglicidílico (propriedade de National Starch and Chemical) (líquido); éteres poliglicidílicos ou resinas fenol-formaldeído novolac (tais como as vendidas por CVC Chemicals como Epalloy 8240); tetraglicidil 4,4'-diamino difenil metano (Ciba Specialty Polymers, MY-720); produtos da condensação de 1,2-epoxi-4-(2-oxiranil)-ciclo-hexano com

2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol (Daicel Chemical Industries, EHPE 3180) (sólido).

Anidridos úteis incluem polianidridos cicloalifáticos ou suas misturas, tais como anidrido metil-hexa-hidroftálico (MHHPA), anidrido metiltetra-hidroftálico (MTHPA) e anidrido metil-endometileno tetra-hidroftálico (NMA).

Aceleradores adequados incluem imidazoles e os produtos da reacção do éter diglicidílico de bisfenol A com poliaminas (Ajinimoto, MY24) ou com imidazoles (Ajinimoto, PN-23).

Os agentes de enchimento podem ser térmica ou eléctricamente condutores ou não condutores. Exemplos de agentes de enchimento condutores incluem negro de fumo, grafite, ouro, prata, cobre, platina, níquel, alumínio, carboneto de silício, nitrito de boro, diamante e alumina. Exemplos de agentes de enchimento não condutores, incluem partículas de vermiculite, mica, volastonite, carbonato de cálcio, titânia, areia, vidro, sílica fundida, sílica fumada, sulfato de bário e polímeros de halogenados de eíleno, tais como tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, fluoreto de vinilideno, fluoreto de vinilo, cloreto de vinilideno, cloreto de vinilo e hidratos de alumínio e magnésio.

EXEMPLOS

Nestes exemplos, as formulações de amostra foram preparadas e avaliadas quanto à Tg (temperatura de

transição para vidro) e perfil de cura. As formulações foram preparadas por mistura dos ingredientes, à temperatura ambiente, num misturador de dissolução de elevada velocidade, com vácuo e subsequente desgaseificação da mistura. Os componentes das formulações estão indicados nos quadros que se seguem, com os respectivos valores de Tg e tempo e temperatura de cura.

EXEMPLO 1

As formulações neste exemplo continham um epoxi cicloalifático, carboxilato de 3,4-epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxi-ciclo-hexano, disponibilizado pela Union Carbide com a designação comercial ERL-4221 (identificado na tabela como ERL-4221) e um epoxi aromático multifuncional. O epoxi aromático era um bis-F-epoxi de baixa viscosidade, disponibilizado pela Dainippon Ink & Chemical com a designação comercial Epiclon 830S (identificado na tabela como 830S) ou um epoxi aromático multifuncional da National Starch and Chemical Company (identificado na tabela como R-1). As estruturas destes epoxis são mostradas mais adiante.

As formulações também continham um agente de cura anidrido ácido, anidrido metil-hexa-hidroftálico (identificado na tabela como MHHPA) e, como acelerador, um aducto amina disponibilizado comercialmente pela Ajinimoto como MY-24 (identificado na tabela como MY-24).

As quantidades dos componentes nas formulações são dadas em partes por peso na Tabela 1.

ID. da amostra	A	B	C	D	E	F	G
Cicloalif. ERL-4221	75	75	75	75	75	75	75
Epoxi multif. 830-S	25	25	25	-	-	-	-
Epoxi multif. R-1	-	-	-	25	25	25	25
Anidrido MHHPA	72	90	117	91	114	136	151
Acelerador MY-24	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Relação epoxi/anidrido	0,6	0,	1,0	0,65	0,8	1,0	1,2
Tg	111	149	151	125	130	125	
Cura: horas/°C	1/150	1/150	1/150	2/120	2/120	2/120	-
Tg	115	151	174	146	185	215-	200-
Cura: horas/°C	1/150	1/150	1/150	2/120	2/120	2/120	2/120
	+	+	+	+	+	+	+
	4/180	4/180	4/180	12/200	12/200	12/200	12/200

Estes dados mostram que a introdução de um epoxi aromático multifuncional (R-1) pode aumentar a Tg em 30 a 40°C.

EXEMPLO 2

As formulações neste exemplo continham apenas epoxis aromáticos, não contendo epoxi cicloalifático. Os epoxis aromáticos utilizados foram Epalloy 8240, um ortocresol novolac epoxidado de baixa viscosidade com uma funcionalidade de 2,8, vendido por CVC Chemicals (identificado na tabela como 8240); 4,4'-diaminodifenilmetano, uma resina tetrafuncional vendida por Ciba Specialty Polymers como MY-720 (identificada na tabela como TGDDM) e um epoxi aromático trifuncional propriedade de National Starch and Chemical Company (identificado na tabela como R-1). As estruturas destes epoxis são mostradas mais adiante.

Algumas das formulações continham anidrido metilhexa-hidroftálico (identificado na tabela como MHHPA) como agente de cura; outras continham 4,4'-diaminodifenilsulfona (identificada na tabela como DADPS). O DADPS é um sólido e deve ser adicionado em quantidades relativamente elevadas, aumentado por isso a viscosidade global. Utilizaram-se R-1 (um epoxi propriedade de National Starch and Chemical Company) e éter trimetilol propano triglicidílico (vendido pela Shell como Heloxy Modifier 48, identificado na tabela como R-101), ambos epoxis trifuncionais, como diluentes reactivos.

As formulações também continham um acelerador, um aducto amina disponibilizado comercialmente por Ajinimoto como MY-24 (identificado na tabela como MY-24).

As quantidades dos componentes nas formulações são dadas em partes por peso na Tabela 2.

Id. da amostra	H	I	J	K	L	M	N
8240	75	75		100	80	80	80
TGDDM			100				
R-1	25	25				20	50
R-101					20		
Anidrido MHHPA	96	120	134				
MY-24	1,0	1,0					
DADPS				35	37	40	52
Relação anidrido/epoxi	0,8	1,0	1,0				
Tg	132	161	235– 240	148	173	209	240
Cura: horas/°C	2/120 + 12/200	2/120 + 12/200	1/120 + 2/200	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200

Estes dados mostram que é possível obter um Tg de 240°C com TGDDM com um agente de cura anidrido e com outras resinas epoxi aromáticas multifuncionais e DADPS como agente de cura; contudo, em ambos os casos, a viscosidade é

demasiado elevada para utilização como agente de revestimento.

EXEMPLO 3

Carregou-se a formulação de amostra F, do Exemplo 1 com wolastonite da NYCO, com a designação comercial Nyad 400 (identificado na tabela como Nyad 400), para dar a formulação de exemplo O. Como mostrado pelos dados na Tabela 3, a adição do agente de enchimento não alterou a Tg e resultou numa vantajosa diminuição do coeficiente de expansão térmica, de 67 para $28-33 \times 10^{-6} K^{-1}$. Os componentes das formulações são dados em partes por peso.

Tabela 3-a

Id. da Amostra	F	O
ERL-4221	75	75
R-1	25	
MHHPA	136	136
MY-24	1	1
Nyad 400	0	320
Tg	215-220	216-227
Cura: horas/°C	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200
CET $10^{-6} K^{-1}$	66-76	26-33

As propriedades físicas da Formulação O são relatadas aqui:

Tabela 3-b
Alteração da viscosidade
(medida a 25°C)

Duração da armazenagem (dias)	Armazenado a 25°C (Pa.s)	Armazenado a 6°C (Pa.s)
0	14,8	14,8
4	14,5	12,2
7	15,7	11,5
11	26,1	13,4
19	46,9	14,8
25	96,3	17,3

Tabela 3-c
Absorção de água

24h/25°C	1h/100°C
+0,08%	+0,05%

Tabela 3-d
Constante Dieléctrica (ϵ_r) e Factor de Dissipaçao ($\tan \delta$)

v	ϵ_r	$\tan \delta$
50 Hz	4,6	0,010
1kHz	4,1	0,007
1MHz	3,9	0,012

Tabela 3-e

Resistividade à Superfície (ρ_s): $1,9 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$

Retracção na cura: -1,5%

Condutividade térmica: 0,48 W/mK

Exemplo 4

Todas as formulações deste Exemplo foram preparadas como indicado no inicio da secção de Exemplos desta especificação, com a excepção da formulação T, em que se dissolveu o EHPE 3150 no ERL-4221, a uma temperatura de 80°C, com subsequente arrefecimento até à temperatura ambiente, antes de se lhe adicionarem os restantes componentes da formulação.

Na tabela, EHPE 3150 identifica um produto da condensação de 1,2-epoxi-4-(2-oxiranil)-ciclo-hexano com 2,2-bis-(hidroxi metil)-1-butanol; Bis-F identifica uma resina bis-F fenol epoxi; NMA identifica anidrido metil-endometilenotetra-hidroftálico (anidrido nadic metilo); e os restantes componentes são identificados como nos exemplos anteriores.

Tabela 4-a

Id da Amostra	P	Q	R	S	T
R91	75	75	75	75	75
BisF	25				
EHPE 3150			25		25
RAS1		25		25	
MHHPA	151	136	113		
NMA				132	121
MY-24	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Relação epoxi/anidrido	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0
Cura:	1/150	2/120	2/120	1/150	1/150
Horas/°C	+	+	+	+	+
	12/200	12/200	12/200	12/200	12/200
Tg	174	215-220	225	233	237

As formulações e os valores de Tg para estas formulações ilustram que, por substituição da resina bifuncional BisF por uma resina multifuncional, tal como a R-1 ou EHPE 3150, é possível aumentar o valor de Tg pelo menos em 40°C.

As formulações de amostra S e T da Tabela 4-a foram carregadas com wolastonite (silicato de cálcio) e sílica, respectivamente, e redesignadas Amostras U e V. Os agentes de enchimento foram adicionados por meio de um

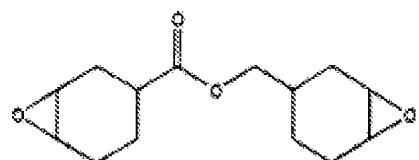
misturador de dissolução de elevada velocidade, com vácuo. As formulações, Tg, CET e viscosidade estão indicados na Tabela 4-b.

Tabela 4-b

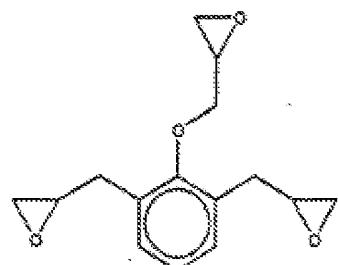
Id. da Amostra	U	V
Amostra S	100	
Amostra T		100
wolastonite	57	
Sílica		57
Cura:	2/120	1/150
Horas/°C	+ 12/200	+ 12/200
Tg	222	233
CET	34	45
Viscosidade (Pa.s):		
Inicial	24	18
Após 97 dias a 6°C	31	25

Os dados mostram que é possível preparar um composto com uma só parte, para revestimento, com baixa viscosidade, exibindo uma boa capacidade de armazenamento a 6°C.

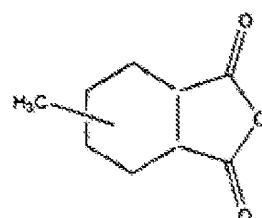
ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS



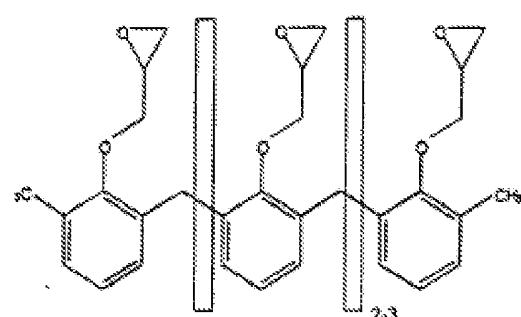
ERL-4221



R-1



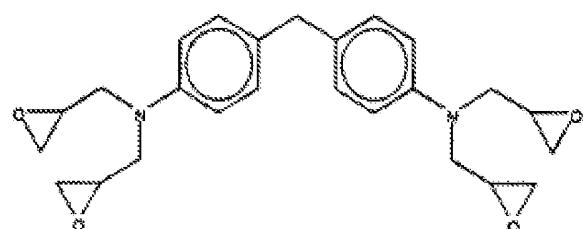
MHHPA



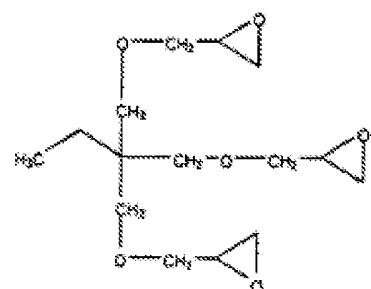
Epalloy 8240

PE1174456

- 15 -



TGDDM



R-101

Lisboa, 13 de Novembro de 2006

REIVINDICAÇÕES

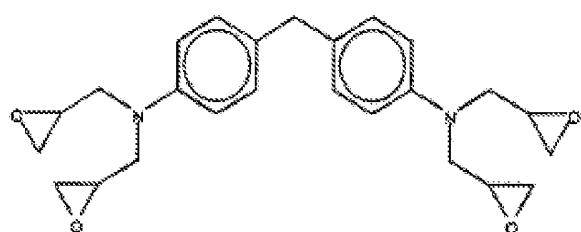
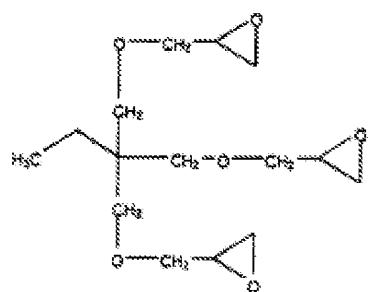
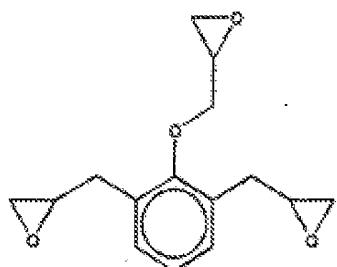
1. Uma composição encapsulante ou de revestimento compreendendo

- (a) um epoxi ciclo-alifático, presente numa quantidade de 50 a 80 partes em peso;
- (b) um epoxi aromático multi-funcional possuindo mais que dois grupos epoxi por molécula, presente numa quantidade de 20 a 50 partes em peso;
- (c) um anidrido líquido, presente numa quantidade de 80 a 150 partes em peso;
- (d) um acelerador latente básico, presente numa quantidade de 1 a 5 partes em peso;
- (e) um agente de enchimento, presente numa quantidade de 100 a 500 partes em peso;

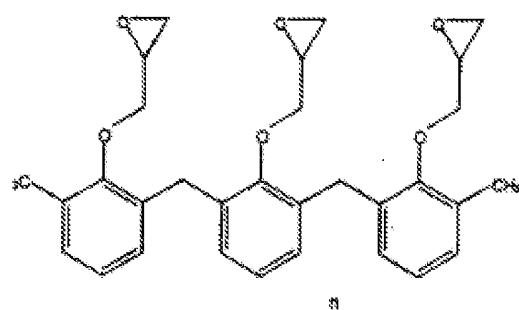
caracterizada por tanto o epoxi cicloalifático como o epoxi aromático multifuncional serem líquidos, a composição possuirá uma viscosidade situada entre 25 a 40 Pa.s, um coeficiente de expansão térmica linear igual ou inferior a $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, uma temperatura de transição para vidro de 200°C ou superior e uma relação de equivalentes anidrido e epoxi situada no intervalo entre 0,8 - 1,2.

2. Composição encapsulante ou de revestimento de acordo com a reivindicação 1, em que o epoxi ciclo-alifático é carboxilato de 3,4-epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxi-ciclo-hexano.

3. Composição encapsulante ou de revestimento de acordo com a reivindicação 1, em que o epoxi aromático multifuncional é seleccionado do grupo de epoxis possuindo as estruturas seguintes:



e



em que n é 2-3.

4. Composição encapsulante ou de revestimento de acordo com a reivindicação 1, em que o anidrido é anidrido metil-hexa-hidroftálico ou anidrido metil-endometileno tetra-hidroftálico.

5. Composição encapsulante ou de revestimento de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de enchimento é seleccionado do grupo que consiste em negro de fumo, grafite, ouro, prata, cobre, platina, paládio, níquel, alumínio, carboreto de silicio, nitreto de boro, alumina, vermiculite, mica, volastonite, carbonato de cálcio, titânia, areia, vidro, sílica fundida, sílica fumada, sulfato de bario, tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, fluoreto de vinilideno, fluoreto de vinilo, cloreto de vinilideno e cloreto de vinilo.

6. Composição encapsulante ou de revestimento de acordo com a reivindicação 5, em que o agente de enchimento é volastonite.