República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

# (21) PI 0717583-3 A2

* B R P I 0 7 1 7 5 8 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 18/09/2007
**(43) Data da Publicação: 29/10/2013**
**(RPI 2234)**

***(51) Int.Cl.:***
**C08F 4/74**
**C08F 4/80**
**C08G 61/12**
**C08L 65/00**
**C09D 165/00**
**C09J 165/00**
**H01L 23/29**

**(54) Título:** FORMULAÇÕES CONTENDO BENZOXAZINA POLIMERIZÁVEIS / CURÁVEIS EM BAIXA TEMPERATURA.

**(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 21/09/2006 EP 06 019761.3

**(73) Titular(es):** Henkel Ag & Co. Kgaa

**(72) Inventor(es):** Andreas Taden, Atsushi Sudo, Rainer Schönfeld, Takeshi Endo, Thomas Huver

**(74) Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2007059814 de 18/09/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/034814de 27/03/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FORMULAÇÕES CONTENDO BENZOXAZINA POLIMERIZÁVEIS / CURÁVEIS EM BAIXA TEMPERATURA".**

A presente invenção refere-se a um novo catalisador de polimerização e a composições contendo pelo menos esse catalisador, que é um componente fluoro-orgânico com pelo menos um componente benzoxazina, e ao uso dessas composições em adesivos, selantes e revestimentos.

Dispositivos eletrônicos como placas de circuito impresso, semicondutores, transistores e diodos são frequentemente revestidos com materiais como resinas epóxi para proteção. Tais materiais de revestimento são muitas vezes curados na superfície de um dispositivo eletrônico por calor. Entretanto dispositivos eletrônicos são frequentemente sensíveis a calor, e calor demasiado pode prejudicar o desempenho de um dispositivo. É também um problema na prática a necessidade de muita energia para aquecimento e/ou o tempo longo gasto para a polimerização e cura.

Além disso, se o material de revestimento encolhe ou dilata significativamente com calor, o dispositivo que ele reveste pode empenar. É assim desejável desenvolver métodos para curar materiais de revestimento em temperaturas relativamente baixas em períodos de tempo curtos e desenvolver materiais de revestimento que tenham uma variação de volume próxima de zero com tratamento térmico de modo a minimizar as possibilidades de dano nos dispositivos revestidos.

Portanto existe um esforço em andamento em departamentos de pesquisa para procurar maneiras de reduzir a temperatura e melhorar a etapa de polimerização.

É conhecido que catalisadores ácidos podem contribuir para resolver os problemas acima mencionados. Ácidos podem ser catalisadores de polimerização relativamente eficientes. Dependendo de seu montante pode ser possível reduzir a temperatura e melhorar a etapa de polimerização.

Entretanto, em aplicações práticas, tais ácidos fortes podem também contribuir negativamente para o resultado final da polimerização e suas propriedades práticas. Por exemplo, pode ocorrer deterioração de resistência

química e propriedades físicas do material curado.

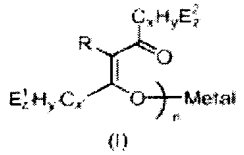
Portanto, a presente invenção tenciona em especial alcançar bons resultados de polimerização com catalisadores inovadores alternativos. Ácidos orgânicos sulfônicos são catalisadores relativamente eficientes, que podem catalisar a polimerização em temperatura aceitável. Por outro lado pode acontecer que a qualidade do produto de polimerização e/ou do material curado tenha impacto negativo sobre o produto final. Isto pode levar a aumento de corrosão ou outros efeitos negativos causados pelo catalisador ácido. Portanto, em aplicações práticas, é altamente necessário que se desenvolvam alternativas para os catalisadores existentes, como esses ácidos fortes.

Ácidos de Lewis como $PCl_5$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ são também conhecidos como catalisadores altamente ativos e podem também ser usados para tal polimerização em baixa temperatura. Entretanto eles são altamente sensíveis à umidade e causam formação de impurezas voláteis, tóxicas, e corrosivas, o que faz com que o especialista evite seu uso prático.

Portanto é um objetivo adicional da presente invenção tornar disponíveis componentes de catalisador com os quais a reação de polimerização/cura possa ser realizada sem cautela em relação à decomposição de componente de catalisador e resultante evolução de subprodutos tóxicos e/ou corrosivos.

Portanto é um objetivo da presente invenção tornar disponível um catalisador de polimerização, que seja uma boa alternativa, no que se diz ao desempenho, aos catalisadores existentes.

Este objetivo é alcançado com um catalisador de polimerização de acordo com a fórmula I




(I)

em que n = 1, 2, 3 ou 4, preferivelmente 2 ou 3 e

$E^1$ bem como $E^2$ são substituintes captadores de elétrons,

R é um hidrogênio ou grupo alquila linear ou ramificado, substituído ou não-substituído com 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila ou hidroxila ou uma cadeia alquílica ligada em ponte por um éter, preferivelmente com um número de carbonos inferior a 12 ou halogênio como F, Cl ou Br e Metal é selecionado no grupo de todos os metais que são capazes de formar complexos metal:ligante e

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

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

Por substituinte E a presente invenção entende todo o tipo de substituintes captadores de elétrons, sendo que $E^1$ e $E^2$ podem ser iguais ou diferentes. De acordo com a presente invenção isto se refere a todos os substituintes tendo um efeito (-I) e/ou (-M). Exemplos sem restringir o escopo desses grupos são todos os tipos de nitrato, sulfato, sulfônico, halogênico, carbonato, carboxilato, formato, aldeído, ceto, acetal, e outros grupos. Em uma modalidade preferida da presente invenção o substituinte E tem um efeito (-I) e um (+M). É também preferível de acordo com a presente invenção ter pelo menos um substituinte captador de elétrons, que seja um substituinte monovalente. É mais preferível de acordo com a presente invenção se E for selecionado no grupo de elementos halogênicos, em particular se E for F.

É também preferível que $E^1$ e $E^2$ sejam iguais.

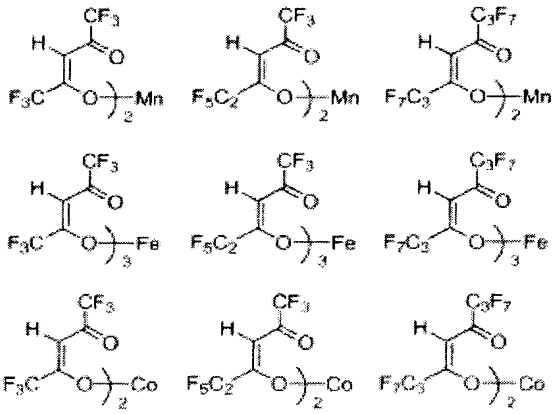
Os centros metálicos (Metal) preferidos são selecionados entre manganês (Mn), ferro (Fe), e cobalto (Co). Apesar disso também outros centros metálicos que apresentam propriedadesde complexação metal : ligante como os metais específicos ficam dentro do escopo desta invenção. Em particular metais do grupo de transição do sistema periódico que são capazes de formar complexos metal : ligante são preferidos para fins da presente invenção.

Exemplos são metais como Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, In, Mn, Cu, Zn, Cd. Os metais mais preferidos em vista da presente invenção são selecionados entre manganês (Mn), ferro (Fe), e cobalto (Co).

Foi também mencionado que y e y' ou z e z' podem também ser 0, embora seja preferível que $x<4$, $x'<4$, $z>y$, $z'>y'$. Em particular é preferível

que y=y'=0 e R=H.

Alguns exemplos desses catalisadores são:

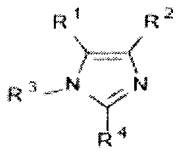


Em uma modalidade preferida os catalisadores de acordo com a presente invenção podem ser combinados com outros componentes catalíticos, em particular heterociclos contendo nitrogênio e/ou ácidos sulfônicos orgânicos, preferivelmente em pequenas quantidades.

Se heterociclos contendo nitrogênio são combinados estes podem ser saturados, insaturados ou aromáticos.

Além de heterociclos como imidazóis pode também ser preferível que estes heterociclos contendo nitrogênio sejam um tiazol, um oxazol, um imidazol, uma piridina, uma piperidina, ou uma pirimidina, uma piperazina, um pirrol, um indol ou uma benzotiazolila. É também preferível que não haja nenhum grupo ácido funcional presente nos heterociclos contendo nitrogênio.

No máximo da preferência, a porção heterocíclica contendo nitrogênio é um tiazol e/ou um imidazol. Em particular é preferível que os heterociclos contendo nitrogênio e/ou seus derivados de acordo com a presente invenção sejam selecionados no grupo de imidazóis e/ou derivados de imidazol com fórmula I

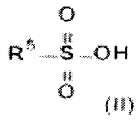


(I)

com

$R^1$, $R^2$, $R^3$ e $R^4$ sendo hidrogênio ou hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, sendo especialmente preferido que o referido imidazol seja selecionado no grupo de imidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 1,2-dimetil imidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenil-4- metilimidazol, 1-benzil-2-fenilimidazol, 1-benzil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol ou 1-aminoetil-2-metilimidazol.

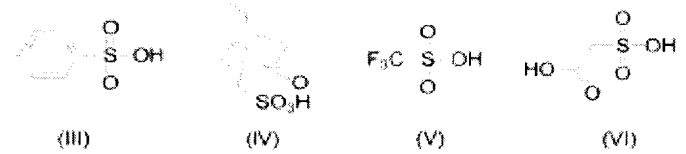
Se ácidos sulfônicos orgânicos são combinados estes são preferivelmente selecionados no grupo de ácidos sulfônicos de acordo com a fórmula II



(II)

em que

$R^5$ é preferivelmente selecionado entre grupos aromáticos, grupos alquila e grupos alquila fluorados. Em particular o ácido orgânico sulfônico da presente invenção é selecionado no grupo de ácidos sulfônicos de acordo com as fórmulas III, IV, V e VI.



(III) (IV) (V) (VI)

Além disso, é preferível que componentes catalíticos do catalisador de polimerização da invenção sejam estáveis em umidade e ar e no máximo de preferência quaisquer outros potenciais componentes do catalisador de polimerização sejam estáveis em umidade e ar (ou tolerantes em relação à umidade e ar). Isto permite executar reações de polimerização/cura em temperatura mais baixa sem decomposição do catalisador-componente por exposição à umidade e ar.

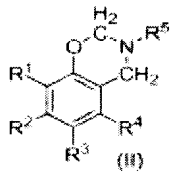
Outro objeto da presente invenção é uma composição curável contendo pelo menos um catalisador de polimerização de acordo com a presente invenção em combinação com pelo menos um componente polimerizável.

É preferível que a composição curável possa ser usada para formar uma composição de polibenzoxazina (PBO). A composição de PBO preferida contém uma PBO e um catalisador de acordo com a presente invenção e opcionalmente uma resina epóxi e/ou uma resina fenólica.

Um exemplo de uma resina epóxi é epóxi cresol novalac. A composição de moldagem pode incluir, por exemplo, cerca de 0,5 % em peso a cerca de 7,0 % em peso, preferivelmente cerca de 1,5 % em peso a 3,5 % em peso, de resina epóxi.

Um exemplo de uma resina fenólica é novalac fenólico. A composição de moldagem pode incluir, por exemplo, 0,1 % em peso a 3,0 % em peso, preferivelmente 0, 3 % em peso a 1,5 % em peso, de resina fenólica.

Em particular é preferível que o pelo menos um componente polimerizável de acordo com a presente invenção seja um componente benzoxazina, em particular um componente de acordo com a fórmula II:




(II)

em que

$R^5$ é um grupo alquila linear ou ramificado substituído ou não-substituído ou um grupo aromático, preferivelmente $R^5$ é um grupo aromático;

$R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ são selecionados independentemente entre hidrogênio, alquila linear ou ramificada substituída ou não-substituída e grupo aromático;

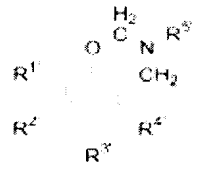
enquanto $R^1$ e $R^2$ ou $R^2$ e $R^3$ ou $R^3$ e $R^4$ podem opcionalmente formar uma estrutura cíclica.

É preferível que se um ou mais de $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ do componente benzoxazina de acordo com a fórmula II forem cadeias alquílicas, estas cadeias alquílicas tenham um número de carbonos inferior a 12.

Em particular polibenzoxazinas(PBO) podem ser usadas, para prover um revestimento em dispositivos eletrônicos como cartões de circuito

impresso e semicondutores. As composições de PBO preferidas têm temperatura de transição vítrea alta, boas propriedades elétricas (por exemplo, constante dielétrica), baixa inflamabilidade, e contração e expansão percentuais na desmoldagem, pós-cura e resfriamento próximas de zero.

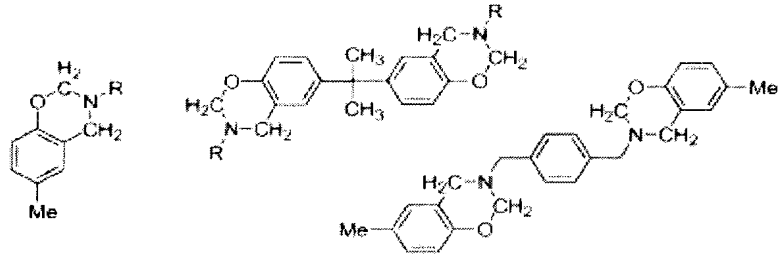
Preferivelmente no pelo menos um componente benzoxazina de acordo com fórmula II há pelo menos um dentre $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, e $R^5$ que contém uma estrutura de benzoxazina adicional representada como



(III)

em que $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$ são independentemente selecionados entre hidrogênio, alquila linear ou ramificada substituída ou não-substituída e grupo aromático.

É adicionalmente preferido que a composição da invenção contenha pelo menos um componente benzoxazina selecionado entre



(IX) (X) (XI)

em que R é um grupo alquila linear ou ramificado substituído ou não-substituído ou um grupo aromático sendo R preferivelmente um grupo aromático;

É, além disso, preferida uma composição, em que a relação molar entre os referidos um ou mais componentes polimerizáveis de acordo com a presente invenção e os catalisadores de polimerização de acordo com a presente invenção fique na faixa de 90:10 a 99,9:0,1 preferivelmente 95:5 a 99,5:0,5.

As composições de moldagem contendo benzoxazina podem ser preparadas por quaisquer métodos convencionais. Por exemplo, os ingredi-

entes (incluindo resinas e outros aditivos) podem ser finamente moídos, misturados a seco, densificados em um laminador diferencial a quente, e então granulados. A composição de moldagem, como descrito acima, pode ser usada para revestir dispositivos eletrônicos como semicondutores ou placas de circuito impresso. As composições preparadas podem ser moldadas com qualquer dispositivo de moldagem adequado. Um exemplo te tal equipamento é uma prensa de transferência equipada com um molde de múltiplas cavidades. Para mais detalhes sobre métodos para preparar composições de moldagem e para revestir dispositivos eletrônicos ver U.S. Pat. Nº 5 476 716.

São mencionados abaixo alguns exemplos de outros aditivos que podem ser incluídos na composição de moldagem e as faixas preferidas de sua percentagem em peso na composição:

(1 ) Um retardador de chama como retardador de chama epóxi novolac bromado (por exemplo, BREN, disponível em Nippon Kayaku). A composição de moldagem preferida pode conter até 3,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,1-1,0 % em peso de um retardador de chama.

(2) Um sinergista de retardamento de chama como $Sb_2O_5$ ou $WO_3$. A composição de moldagem preferida pode conter até 3,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,25- 1,5 % em peso de um sinergista de retardamento de chama.

(3) Uma carga como sílica, silicato de cálcio, e óxido de alumínio. A composição de moldagem preferida pode conter 70-90 % em peso, mais preferivelmente, 75- 85 % em peso de uma carga.

(4) Um colorante como negro de fumo. A composição de moldagem preferida pode conter 0,1-2,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,1-1,0 % em peso de um colorante.

(5) Uma cera ou uma combinação de ceras como cera de carnaúba, cera de parafina, cera S, e cera E. A composição de moldagem preferida pode conter 0,1-2,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,3-1,5 % em peso de uma cera.

(6) Sílica pirogênica como aerosil. A composição de moldagem preferida pode conter 0,3-5,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,7-3,0 %

em peso de sílica pirogênica.

(7) Um agente de acoplamento como agente de acoplamento tipo silano. A composição de moldagem preferida pode conter 0,1-2,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,3-1,0 % em peso de um agente de acoplamento.

É também preferida uma composição que contenha pelo menos um solvente adicional, preferivelmente selecionado entre éteres, cetonas, ésteres, hidrocarbonetos clorados, aromáticos, amidas, álcoois, em particular selecionado entre solventes tipo éster e solventes tipo cetona.

No que se refere a temperaturas de cura é preferível que as composições de acordo com a presente invenção sejam curáveis em uma temperatura de 70°C a 250°C, preferivelmente de 100°C a 180°C, mais preferivelmente de 100 a 140°C.

No que se refere a pressões de cura é preferível que as composições de acordo com a presente invenção sejam curáveis em uma pressão entre 1 e 100 atm, preferivelmente sob pressão atmosférica.

Composições de acordo com a presente invenção contêm preferivelmente 20 % em peso a 99,9 % em peso, mais preferivelmente 40 % em peso a 99,5 % em peso, no máximo de preferência 50 % em peso a 99 % em peso de um ou mais componentes polimerizáveis adequadamente incluídos em relação ao total da composição. Neste contexto da presente invenção entende-se como os valores em peso adicionados os de todos os componentes de benzoxazina na composição

Um outro objeto da presente invenção é um produto de copolimerização e/ou de polimerização que seja obtenível pela cura de uma composição de acordo com a presente invenção.

Preferivelmente o produto de copolimerização e/ou polimerização de acordo com a presente invenção inclui pelo menos um catalisador de polimerização de acordo com a presente invenção.

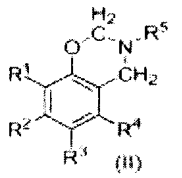
Um produto de copolimerização e/ou polimerização de acordo com a presente invenção pode preferivelmente ser produzido usando uma faixa de temperatura de cura de 70°C a 250°C, mais preferivelmente de

100°C a 180°C, mais preferivelmente de 100°C a 140°C.

Em um modo de realização preferido uma composição e/ou um produto de copolimerização e/ou um produto de polimerização de acordo com a presente invenção está na forma de um adesivo, e neste caso podem ser incluídos componentes do tipo promotor de adesão, retardador de chama, carga, aditivo termoplástico, diluente reativo ou não-reativo, e agente tixotrópico. Adicionalmente, tal adesivo da invenção pode ser colocado em forma de filme, e neste caso pode ser incluído um suporte construído com náilon, vidro, carbono, poliéster, polialquileno, quartzo, polibenzimidazol, poli(éter-éter-cetona), poli(sulfeto de fenileno), poli p-fenileno benzobisoaxazol, carboneto de silício, fenolformaldeído, ftalato e naftenoato.

As composições da invenção e/ou produtos de copolimerização ou polimerização (e "prepregs" e "towpregs" preparados a partir das mesmas) são particularmente úteis para a união de peças de compósitos e metais, núcleo e enchimento de núcleo para estruturas em sanduíche e faceamento de compósitos, e na fabricação e montagem de peças de compósitos para uso em aplicações aeroespaciais e industriais, como resinas de matriz para artigos de compósitos reforçados com fibras, como resinas de matriz para uso em prepregs, ou como resinas de matriz em processos avançados, como moldagem por transferência de resina e infusão de filme de resina.

É um objetivo adicional da presente invenção fazer uso de pelo menos um catalisador de polimerização de acordo com a presente invenção, sendo preferível que o pelo menos um catalisador bem como quaisquer catalisadores potenciais adicionais sejam estáveis à umidade e ar, em composições curáveis contendo pelo menos um componente benzoxazina, que em uma modalidade preferida é representado pela fórmula II:



(II)

em que

$R^5$ é um grupo alquila linear ou ramificado substituído ou não-

substituído ou um grupo aromático, preferivelmente $R^5$ é um grupo aromático;

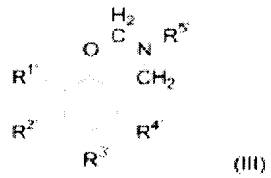
$R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ são selecionados independentemente entre hidrogênio, alquila linear ou ramificada substituída ou não-substituída e grupo aromático;

Enquanto $R^1$ e $R^2$ ou $R^2$ e $R^3$ ou $R^3$ e $R^4$ podem opcionalmente formar uma estrutura cíclica.

É preferível que se um ou mais de $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ do componente benzoxazina de acordo com a fórmula II forem cadeias alquílicas, estas cadeias alquílicas tenham um número de carbonos inferior a 12.

Em particular polibenzoxazinas(PBO) podem ser usadas, para prover um revestimento em dispositivos eletrônicos como cartões de circuito impresso e semicondutores. As composições de PBO preferidas têm temperatura de transição vítrea alta, boas propriedades elétricas (por exemplo, constante dielétrica), baixa inflamabilidade, e contração e expansão percentuais na desmoldagem, pós-cura e resfriamento próximas de zero.

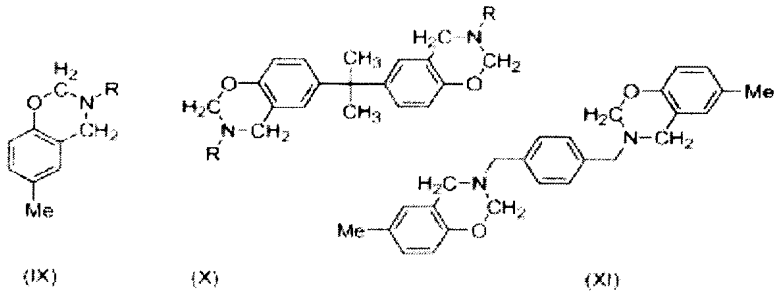
Em outro modo de realização preferido do uso inventivo de acordo com a presente invenção no pelo menos um componente benzoxazina de acordo com fórmula II há pelo menos um entre $R^1$, $R^2$, $R^3$ , $R^4$ e $R^5$ contendo outra estrutura de benzoxazina representada como



(III)

em que $R^{1'}$ , $R^{2'}$ , $R^{3'}$ , $R^{4'}$ , e $R^{5'}$ são selecionados independentemente entre hidrogênio, alquila linear ou ramificada substituída ou não-substituída e grupo aromático.

É adicionalmente preferido de acordo com o uso inventivo que a composição curável contenha pelo menos um componente benzoxazina selecionado entre



(IX) (X) (XI)

em que R é um grupo alquila linear ou ramificado substituído ou não-substituído ou um grupo aromático, sendo R preferivelmente um grupo aromático;

Num uso preferível da invenção a relação molar entre o referido pelo menos um componente benzoxazina de acordo com a presente invenção e o(s) catalisador(es) de acordo com a presente invenção é de 90:10 a 99,9:0,1 e preferivelmente de 95:5 a 99,5:0,5.

As composições de moldagem contendo benzoxazina podem ser preparadas por quaisquer métodos convencionais. Por exemplo, os ingredientes (incluindo resinas e outros aditivos) podem ser finamente moídos, misturados a seco, densificados em um laminador diferencial a quente, e então granulados. A composição de moldagem, como descrito acima, pode ser usada para revestir dispositivos eletrônicos como semicondutores ou placas de circuito impresso. As composições preparadas podem ser moldadas com qualquer dispositivo de moldagem adequado. Um exemplo te tal equipamento é uma prensa de transferência equipada com um molde de múltiplas cavidades. Para maior detalhe sobre métodos para preparar composições de moldagem e para revestir dispositivos eletrônicos ver U.S. Pat. Nº 5 476 716.

São mencionados abaixo alguns exemplos de outros aditivos que podem ser incluídos na composição de moldagem e as faixas preferidas de sua percentagem em peso na composição:

(1 ) Um retardador de chama como retardador de chama epóxi novolac bromado (por exemplo, BREN, disponível em Nippon Kayaku). A composição de moldagem preferida pode conter até 3,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,1-1,0 % em peso de um retardador de chama.

(2) Um sinergista de retardamento de chama como $Sb_2O_5$ ou $WO_3$. A composição de moldagem preferida pode conter até 3,0 % em peso,

mais preferivelmente, 0,25- 1,5 % em peso de um sinergista de retardamento de chama.

(3) Uma carga como sílica, silicato de cálcio, e óxido de alumínio. A composição de moldagem preferida pode conter 70-90 % em peso, mais preferivelmente, 75- 85 % em peso de uma carga.

(4) Um colorante como negro de fumo. A composição de moldagem preferida pode conter 0,1-2,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,1-1,0 % em peso de um colorante.

(5) Uma cera ou uma combinação de ceras como cera de carnaúba, cera de parafina, cera S, e cera E. A composição de moldagem preferida pode conter 0,1-2,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,3-1,5 % em peso de uma cera.

(6) Sílica pirogênica como aerosil. A composição de moldagem preferida pode conter 0,3-5,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,7-3,0 % em peso de sílica pirogênica.

(7) Um agente de acoplamento como agente de acoplamento tipo silano. A composição de moldagem preferida pode conter 0,1-2,0 % em peso, mais preferivelmente, 0,3-1,0 % em peso de um agente de acoplamento.

É também preferido um uso da invenção em que adicionalmente ao referido pelo menos um componente de benzoxazina de acordo com a presente invenção haja pelo menos um solvente adicional, preferivelmente selecionado entre éteres, cetonas, ésteres, hidrocarbonetos clorados, aromáticos, amidas, álcoois, em particular selecionado entre solventes tipo éster e solventes tipo cetona.

No que se refere a temperaturas de cura é preferível que a composição curável de acordo com a presente invenção seja curável em uma temperatura de 70°C a 250°C, preferivelmente de 100°C a 180°C, mais preferivelmente de 100°C a 140°C.

No que se refere a pressões de cura é preferível que a composição curável de acordo com a presente invenção seja curável em uma pressão entre 1 e 100 atm, preferivelmente sob pressão atmosférica.

Na composição a ser aplicada no uso da invenção é preferível

ter um ou mais dos componentes de benzoxazina em uma concentração de 20 % em peso a 99,9 % em peso, mais preferivelmente 40 % em peso a 99,5 % em peso, no máximo de preferência 50 % em peso a 99 % em peso em relação ao total da composição. Neste contexto da presente invenção entende-se como valores em peso adicionados os de todos os componentes de benzoxazina na composição.

Preferivelmente as composições finais para o uso da invenção contêm componentes adicionais selecionados entre os grupos de cargas inorgânicas preferivelmente pó de sílica, pó de óxido de metal, e cargas metálicas ou orgânicas em pó, preferivelmente partículas de borracha e outras partículas de polímeros.

É um objetivo adicional da presente invenção usar composições curáveis de acordo com a presente invenção ou produtos de copolimerização e/ou polimerização de acordo com a presente invenção obteníveis a partir das composições da invenção, na preparação de e/ou como selantes, adesivos e/ou revestimentos, preferivelmente em ligação e base de microprocessadores eletrônicos, em que os selantes, adesivos e/ou revestimentos são preferivelmente aplicados a e endurecidos sobre ou entre substratos selecionados no grupo contendo metais, silicatos, óxidos de metal, concreto, madeira, material de microprocessador eletrônico, material semicondutor e polímeros orgânicos.

Em particular as composições curáveis de acordo com a presente invenção ou um produto de copolimerização e/ou polimerização de acordo com a presente invenção obtenível das composições da invenção são usados para uma variedade de aplicações incluindo aplicações adesivas e de moldagem. Preferivelmente o uso da invenção é dirigido para aplicação como adesivos em que sua baixa inflamabilidade é importante (por exemplo, interiores de aviões, etc.) ou em que sua estabilidade térmica e propriedades físicas facilmente modificadas como módulo, resistência à tração, e coeficiente de dilatação podem ter valor. Como mencionado elas poderiam também ser usadas em aplicações de moldagem com cargas ou sem cargas, como resinas de matriz para artigos compósitos reforçados com fibras, como resi-

nas de matriz para uso em prepregs, ou como resinas de matriz em processos avançados, como moldagem por transferência de resina e infusão de filme de resina.

Um objeto adicional da presente invenção é um método de revestimento de um dispositivo aquecendo uma composição de acordo com a presente invenção a uma temperatura suficiente para curar a composição, que preferivelmente contém um monômero benzoxazina, formando assim um polímero que reveste uma superfície do dispositivo, que é preferivelmente um dispositivo eletrônico como um semicondutor ou uma placa de circuito impresso.

Um objeto adicional da presente invenção é um dispositivo revestido com um produto de copolimerização e/ou polimerização de acordo com a presente invenção. Também o revestimento em si é um objeto da presente invenção.

Em um modo de realização preferido o dispositivo pode ser um dispositivo eletrônico como um semicondutor ou uma placa de circuito impresso.

A presente invenção é exemplificada com maior detalhe por meio dos Exemplos, que seguem abaixo.

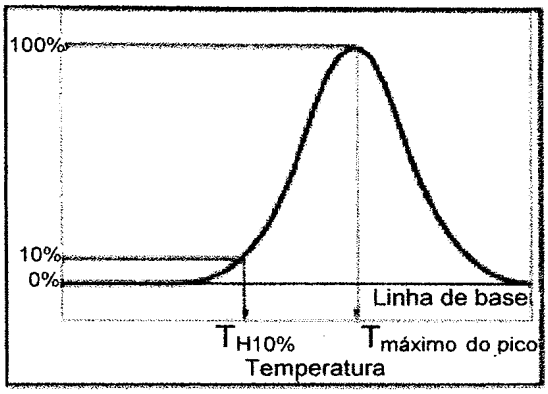
EXEMPLOS

I.) Primeira série de exemplos

Descrição geral para os exemplos a seguir:

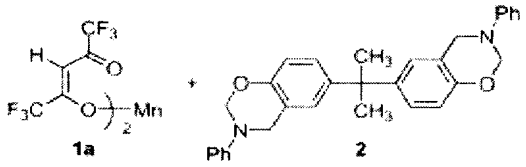
Um monômero de benzoxazina e um catalisador de polimerização (2,5 mols % em relação à porção de benzoxazina) foram misturados. Aproximadamente 10 mg da mistura foram postos em um porta-amostra (pan) de alumínio e introduzidos em um calorímetro diferencial de varredura (DSC). O perfil de DSC para a reação de cura foi medido com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. A partir do perfil de DSC resultante, temperatura para o ponto máximo do pico (peaktop) ($T_{máximo\ do\ pico}$) e temperatura para 10% de evolução de calor ($T_{H10\%}$: Esta temperatura pode ser mais claramente determinada do que a temperatura inicial, que é usualmente utilizada para julgamento de reação de cura, mas algumas vezes difícil de determinar) foram determinadas como mostrado na figura 1. Os

catalisadores foram testados de acordo com este procedimento e os valores correspondentes de $T_{H10\%}$ e $T_{máximo\ do\ pico}$ foram listados na Tabela 1.



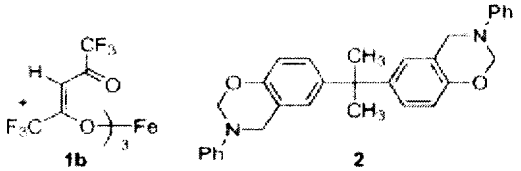

Exemplo 1:

Como explicado, 2,5 mols % de um catalisador de manganês **1a**, em relação à porção de benzoxazina, e monômero **2** foram misturados para obtenção de uma mistura homogênea. Cerca de 10 mg da mistura foram analisados por DSC.



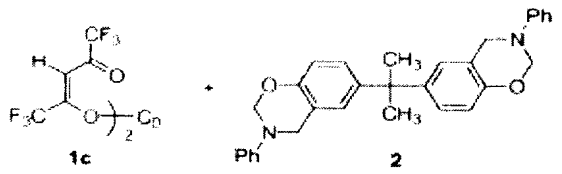

Exemplo 2:

O catalisador de ferro **1b** e o monômero de benzoxaxina **2**, foram misturados para obtenção de uma mistura homogênea. Cerca de 10 mg da mistura foram analisados por DSC.




Exemplo 3:

O catalisador de cobalto **1c** e o monômero de benzoxazina **2** foram misturados para obtenção de uma mistura homogênea. Cerca de 10 mg da mistura foram analisados por DSC.



1c + 2

| Tabela 1 | Catalisador | $T_{H10\%}$ | $T_{máximo\ do\ pico}$ |
|---|---|---|---|
| Exemplo 1 | 1a | 128 | 192 |
| Exemplo 2 | 1b | 141 | 201 |
| Exemplo 3 | 1c | 116 | 194 |

Em todos os casos, $TH_{10\%}$ ficou abaixo cerca de 140°C.

Exemplos Comparativos:

Foram usados catalisadores convencionais em vez dos novos catalisadores inventados. O monômero de benzoxazina utilizado foi o mesmo dos exemplos da invenção acima descritos : 2. Os testes foram realizados de acordo com o mesmo procedimento dos exemplos da invenção. Isso significa que aproximadamente 2,5 mols % do catalisador selecionado em relação ao monômero de benzoxazina foram usados e os componentes foram misturados para obtenção de uma mistura homogênea. Aproximadamente 10 mg da mistura foram colocados em um portas-amostra de alumínio e introduzidos em um calorímetro diferencial de varredura (DSC). Os resultadfos são listados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de acordo com os exemplos de referência

| | catalisador | $T_{10\%}$ | $T_{máximo}$ do pico |
|---|---|---|---|
| Exemplo Comparativo 1 | Nenhum catalisador | 253 | 263 |
| Exemplo Comparativo 2 | Dilaurato de dibutilestanho | 243 | 255 |
| Exemplo Comparativo 3 | Iodeto de etiltrifenilfosfônio | 237 | 250 |
| Exemplo Comparativo 4 | 4-etil-2-metilimidazol | 209 | 235 |
| Exemplo Comparativo 5 | 1,8-diazabiciclo[5.4.0]-undec-7-eno | 203 | 219 |
| Exemplo Comparativo 6 | Ácido p-toluenossulfônico | 179 | 212 |
| Exemplo Comparativo 7 | Acetilacetonato de vanádio (III) | 181 | 224 |
| Exemplo Comparativo 8 | Acetilacetonato de cromo (III) | 215 | 238 |
| Exemplo Comparativo 9 | Acetilacetonato de manganês (III) | 183 | 210 |

| | catalisador | $T_{10\%}$ | $T_{máximo}$ do pico |
|---|---|---|---|
| Exemplo Comparativo 10 | Acetilacetonato de manganês (II) | 181 | 209 |
| Exemplo Comparativo 11 | Acetilacetonato de ferro (III) | 168 | 203 |
| Exemplo Comparativo 12 | Acetilacetonato de cobalto (II) | 191 | 216 |
| Exemplo Comparativo 13 | Acetilacetonato de níquel (II) | 224 | 242 |
| Exemplo Comparativo 14 | Acetilacetonato de cobre (II) | 227 | 244 |
| Exemplo Comparativo 15 | Acetilacetonato de zinco (II) | 194 | 217 |

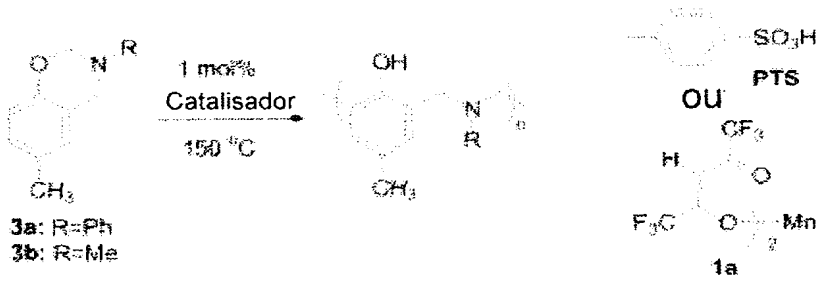
Entre estes catalisadores, ácido p-toluenossulfônico e acetilacetonato de ferro (III) apresentaram altas atividades catalíticas. No entanto, $T_{H10\%}$ foi ainda de aproximadamente 170°C ou mais. Em comparação com estes resultados, os valores de $T_{H10\%}$ obtidos nos Exemplos de acordo com a presente invenção foram surpreendentemente baixos. Este é um efeito excepcional, que não poderia ser esperado do estado da arte.

II.) Segunda série de exemplos

Descrição da segunda série de exemplos:

Um monômero de benzoxazina **3** foi misturado junto com um catalisador (1 mol % em relação a **3**) em um tubo de teste a 50°C.

Depois disso a mistura homogênea resultante foi dividida em 5 porções. Estas porções foram colocadas individualamente em tubos de teste, que foram aquecidos a 150°C em um banho de óleo.




Após 0,5 h, 1 h, 1,5 h, e 2 h, os tubos de teste foram retirados do banho um após o outro, e a prova (probe) foi analisada por $^1$H-NMR para determinar a quantidade de conversão de monômero na duração correspondente do tratamento térmico. Um experimento de acordo com esta descrição foi realizado primeiro com um catalisador de acordo com a presente invenção (**1a**) e em um experimento posterior com ácido p-toluenossulfônico (PTS) como um ca-

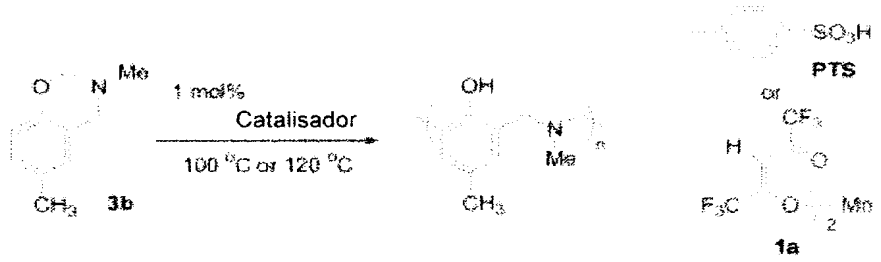
talisador convencional bem como sem absolutamente nenhum catalisador. A relação tempo-conversão correspondente é ilustrada na figura 1.

Como pode ser visto dos resultados documentados na figura 1, o catalisador de manganês **1a** apresentou atividade catalítica marcantemente superior a do PTS.

III.) Terceira série de exemplos

Descrição da terceira série de exemplos:

Um monômero de benzoxazina **3b** foi misturado junto com um catalisador (1 mol% a 3) em um tubo de teste a 50°C. Depois disso, a mistura homogênea resultante foi dividida em 2 porções e colocadas individualmente em tubos de teste. Um destes tubos de teste foi tratado por 5 horas a 100°C em um banho de óleo. O outro foi tratado por 5 horas a 120°C em um banho de óleo.

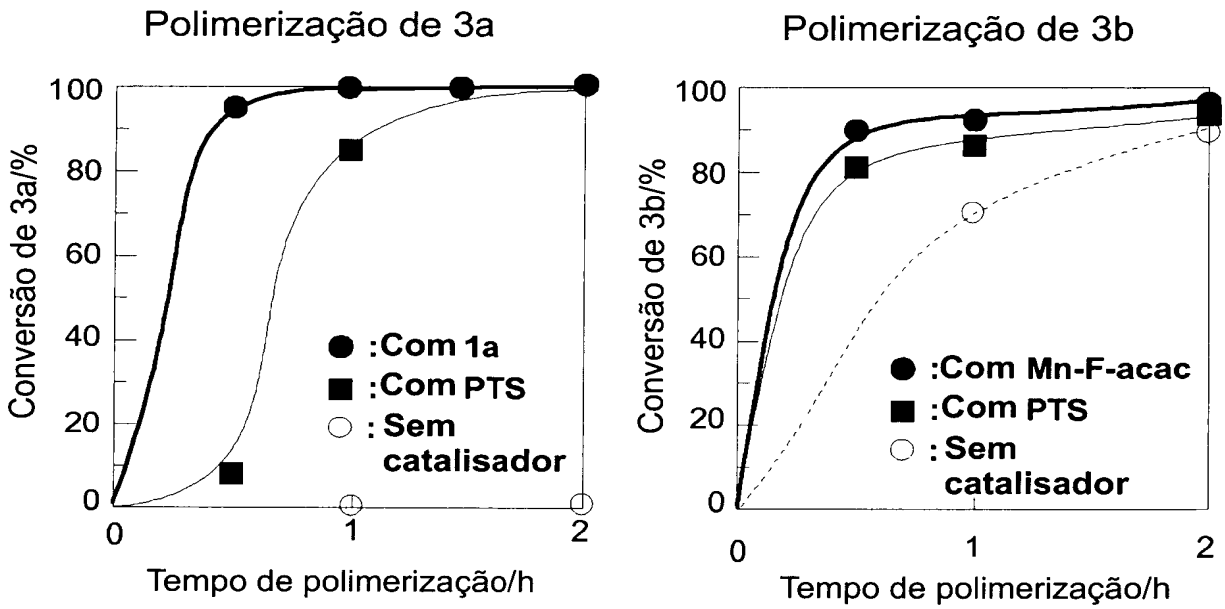



A prova (probe) resultante foi analisada por $^1$H-NMR para determinar a quantidade de conversão de monômero após 5 horas de tratamento. Um experimento de acordo com esta descrição foi realizado com um catalisador de acordo com a presente invenção (1a) e em um experimento posterior com ácido p-toluenossulfônico (PTS) como um catalisador convencional. A relação tempo-conversão correspondente é ilustrada na Tabela 3.

Tabela 3: Relação tempo-conversão do monômero 3b na dependência da temperatura e tipo de catalisador:

| | Catalisador | Conversão de **3b** a 100°C em 5 h | Conversão de **3b** a 120°C em 5 h |
|---|---|---|---|
| Referência | PTS | 73 % | 80 % |
| Exemplo | Mn-F-acac **1a** | 84 % | 89 % |

FIG. 1


Polimerização de 3a
Conversão de 3a/%
100
80
60
40
20
0
0
1
2
Tempo de polimerização/h
:Com 1a
:Com PTS
: Sem catalisador
Polimerização de 3b
Conversão de 3b/%
100
80
60
40
20
0
0
1
2
Tempo de polimerização/h
:Com Mn-F-acac
:Com PTS
: Sem catalisador

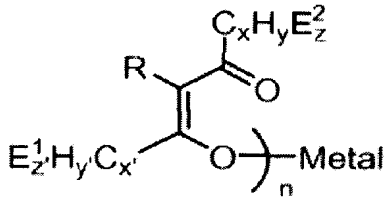
## RESUMO

Patente de Invenção: **"FORMULAÇÕES CONTENDO BENZOXAZINA POLIMERIZÁVEIS / CURÁVEIS EM BAIXA TEMPERATURA".**

A presente invenção refere-se a um catalisador, que é um componente orgânico com substituintes captadores de elétrons, a composições com esse catalisador e pelo menos um componente benzoxazina, e ao uso dessas composições em adesivos, selantes e revestimentos.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de polimerização, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula I




(I)

em que n = 1, 2, 3 ou 4, preferivelmente 2 ou 3 e

$E^1$ bem como $E^2$ são substituintes captadores de elétrons,

R é um hidrogênio ou grupo alquila linear ou ramificado, substituído ou não substituído por 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila ou hidroxila ou uma cadeia alquílica ligada em ponte por um éter, preferivelmente com um número de carbonos inferior a 12 ou halogênio como F, Cl ou Br e Metal é selecionado no grupo de todos os metais que são capazes de formar complexos metal:ligante e

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

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

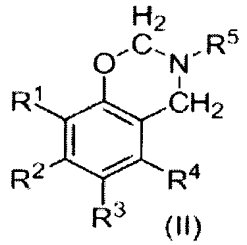
2. Catalisador de polimerização de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $x<4$, $x'<4$, $z>y$, $z'>y'$.

3. Catalisador de polimerização de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que $y=y'=0$ e R=H.

4. Composição curável, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um catalisador, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, e pelo menos um componente polimerizável.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um componente benzoxazina como um componente polimerizável.

6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de compreende pelo menos um componente benzoxazina que é representado pela fórmula II:



(II)

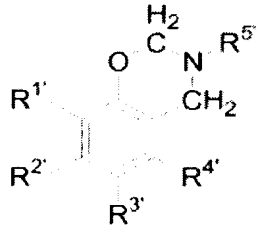
em que

$R^5$ é um grupo alquila linear ou ramificada substituída ou não substituída ou aromático, preferivelmente $R^5$ é um grupo aromático;

$R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ são independentemente selecionados dentre hidrogênio, grupo alquila linear ou ramificada substituída ou não substituída e aromático;

enquanto $R^1$ e $R^2$ ou $R^2$ e $R^3$ ou $R^3$ e $R^4$ podem opcionalmente formar uma estrutura cíclica.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que há pelo menos um componente benzoxazina, como definido na fórmula II, com pelo menos um dentre $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, e $R^5$ compreendendo outra estrutura benzoxazina representada como



(III)

em que $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, e $R^{5'}$ são independentemente selecionados dentre hidrogênio, grupo alquila linear ou ramificada, substituída ou não substituída e aromático.

8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, caracterizada pelo fato de que a razão molar entre o pelo menos um componente benzoxazina e o pelo menos um catalisador representado pela fórmula I é de 90:10 a 99,9:0,1, preferivelmente é de 95:5 a 99,5:0,5.

9. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações

4 a 8, caracterizada pelo fato de que é curável em uma temperatura de 70°C a 250°C, preferivelmente de 100°C a 180°C, mais preferivelmente de 100°C a 140°C.

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, caracterizada pelo fato de que o componente benzoxazina constitui 20% a 99,9%, em peso, preferivelmente 50% a 99%, em peso, com base no total da composição.

11. Produto de copolimerização e/ou de polimerização, caracterizado pelo fato de é obtenível por cura de uma composição como definida em qualquer das reivindicações 4 a 10.

12. Uso de pelo menos um catalisador, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de ser como catalisador em composições curáveis compreendendo pelo menos um componente polimerizável.

13. Uso de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um componente benzoxazina como um componente polimerizável.

14. Uso de uma composição curável, como definida em qualquer uma das reivindicações 4 a 10, ou um copolimerizado obtenível da referida composição, como definida na reivindicação 11, caracterizado pelo fato de ser na preparação de e/ou como selantes, adesivos e/ou revestimentos, preferivelmente em ligação de microprocessadores eletrônicos e base de microprocessadores eletrônicos.

15. Método de revestimento de um dispositivo, caracterizado pelo fato de que é por aquecimento de uma composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 4 a 10, a uma temperatura suficiente para curar a composição, formando assim um polímero que reveste uma superfície do dispositivo, que é preferivelmente um dispositivo eletrônico como um semicondutor ou uma placa de circuito impresso.

16. Dispositivo, caracterizado pelo fato de que é revestido com um produto de copolimerização e/ou polimerização como definido na reivindicação 11.