



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 404**

51 Int. Cl.:

C08L 63/02 (2006.01)

C08L 61/12 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06725196 .7**

96 Fecha de presentación : **21.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1871835**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

54 Título: **Composición que comprende resina epoxídica y de benzoxazina.**

30 Prioridad: **01.04.2005 EP 05102604**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.01.2009

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials
(Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Tsuei, Dave**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 310 404 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

Composición que comprende resina epoxídica y de benzoxazina.

5 Campo técnico

La invención se refiere a una composición que comprende una resina de benzoxazina y una resina avanzada a base de diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol S y, opcionalmente, trihidrato de aluminio y ferroceno. Tal composición puede curarse para formar redes poliméricas que son retardadoras de la llama y resistentes a altas temperaturas.

10 Antecedentes de la invención

El material laminado FR-4 PCB es el material base más comúnmente usado para circuitos impresos. "FR" significa retardador de la llama (con respecto a UL94V-0), y tipo "4" indica resina que comprende grupos epoxi reforzada con tejido de vidrio. Además, el material laminado FR-4 ha de pasar pruebas de baño de soldadura. Con el fin de preparar resinas retardadoras de la llama es necesaria la adición de compuestos que contienen cloro, fósforo, bromo, cargas o el uso de estructuras principales retardadoras de la llama especiales. Sin embargo, tales soluciones para preparar una composición retardadora de la llama basándose en particular en compuestos de bromo o fósforo tienen como norma uno o varios inconvenientes:

- No son solubles en disolventes y por tanto provocan problemas en cuanto al tratamiento.
- muestran malas estabilidades oxidativas a temperaturas elevadas.
- con mucha frecuencia los aditivos son responsables de un descenso de los niveles de transición vítrea.
- con mucha frecuencia se han observado malas propiedades físicas (por ejemplo delaminaciones) de las resinas curadas, especialmente cuando están presentes compuestos de fósforo.
- pueden formar gases tóxicos de combustión en caso de fuego, especialmente cuando están presentes compuestos halogenados.

Un enfoque alternativo, aunque no completamente satisfactorio, se da a conocer en el documento JP 2001-220455, en el que se describen materiales preimpregnados y materiales laminados libres de compuestos de halógeno y fósforo como que tienen buenas características con respecto a la resistencia a la combustión, termorresistencia y propiedades eléctricas. La composición comprende un compuesto de fenol (por ejemplo, bisfenol F, fenol-novolaca o cresol-fenol-novolaca), en segundo lugar, un compuesto de fenol epoxidado del compuesto de fenol mencionado, en tercer lugar, una dihidrobenzoxazina (por ejemplo, que tiene una estructura principal de cresol-novolaca o una fenol-novolaca) y, finalmente, un retardador de la llama inorgánico (por ejemplo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, óxido de molibdeno, zinc-ácido molibdico, zinc-ácido bórico o mezclas de los mismos).

Por tanto, existe todavía una necesidad sin satisfacer de composiciones mejoradas adecuadas, en particular, para su uso en material laminado FR-4.

45 Sumario de la invención

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que artículos preparados a partir de una composición que comprende una resina de benzoxazina y una resina avanzada a base de diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol S y que comprende opcionalmente trihidrato de aluminio y ferroceno, muestran una inflamabilidad muy reducida mientras que las propiedades mecánicas se mantienen. Una composición que comprende una resina de benzoxazina y una resina avanzada a base de diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol S ofrece la ventaja adicional de condiciones de curado favorables que dan como resultado un ciclo de prensado más corto y temperatura de prensado inferior en comparación con composiciones que no contienen dicha resina avanzada. Por tanto, tales composiciones son particularmente adecuadas para su uso en aplicaciones aeroespaciales, industriales, electrónicas u otras tales como PWB, materiales laminados revestidos con cobre, materiales preimpregnados, materiales laminados para capas dieléctricas líquidas, como recubrimiento para láminas metálicas, preferiblemente sobre cobre, RCC y sistema de colada. También pueden tratarse usando técnicas de infusión tales como RTM o VaRTM.

En particular, la presente invención hace posible preparar materiales laminados y materiales laminados revestidos con cobre con propiedades dieléctricas bajas en cuanto a la permitividad y factor de pérdidas combinadas con las propiedades retardadoras de la llama. Un material laminado a base de dicha composición cumple la clasificación de V0 de la norma UL-94.

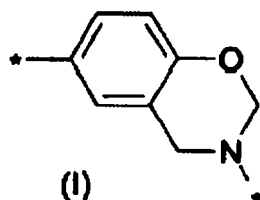
Descripción detallada de la invención

Un primer aspecto de la presente invención es una composición que comprende

- a) una resina de benzoxazina y

b) una resina avanzada a base de diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol S.

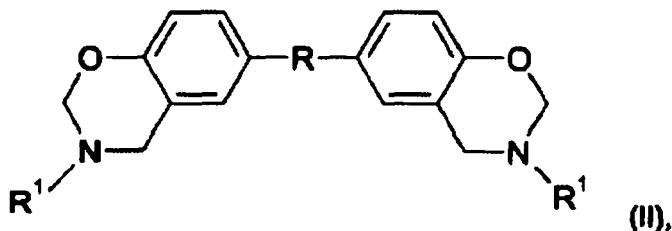
Componente a): los compuestos de benzoxazina adecuados para llevar a cabo la presente invención son compuestos que contienen la unidad (I) estructural



mediante la cual el asterisco significa el punto de unión al resto de la molécula. Tales benzoxazinas pueden producirse de varios modos. En primer lugar, usando un procedimiento a base de disolventes véase el documento US 5.152.993 o el documento US 5.266.695. En segundo lugar, tal como se describe por ejemplo en el documento US 5.543.516, se da a conocer la preparación de benzoxazinas sin usar disolventes.

Una clase particularmente preferida de benzoxazinas se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de tipo fenol y un compuesto de tipo amina primaria en presencia de formaldehído. Los ejemplos de compuestos de tipo fenol incluyen fenol, bisfenol-A, bisfenol-F, bisfenol-E, bisfenol-S, 1,1,2,2-tetrafenoletano, dicitropentadienildifenol y fenoltaleína; siendo el más preferido bisfenol-F. Los ejemplos de compuestos de tipo amina primaria incluyen mono o diaminas aromáticas, aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas y monoaminas heterocíclicas; específicamente, anilina, o-, m- y p-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, ciclohexilamina, 1,4-diaminociclohexilo, butilamina, metilamina, hexilamina, alilamina, furfurilamina, etilendiamina, propilendiamina y diaminodifenilsulfona; siendo la más preferida anilina.

Otra benzoxazina particularmente preferida son compuestos de fórmula general



en la que R es -SO₂-, -S-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, un enlace, dicitropentadienildifenol, fenoltaleína o -CH(CH₃)-; y

R¹ es fenilo o alquilo C₁-C₁₀.

Normalmente, la composición contendrá del 55 al 65% en peso, preferiblemente el 60% en peso, de la benzoxazina.

Componente b): La resina avanzada a base de un diglicidil éter de bisfenol-A y 4,4'-dihidroxdifenilsulfona puede prepararse de manera análoga al procedimiento descrito en el documento EP 0077758. Una resina epoxídica de bisfenol-A preferida tiene un equivalente de epoxi de 5 a 6 eq/kg. Una resina avanzada preferida tiene un equivalente de epoxi de 1,5 a 2,5 eq/kg. Normalmente, la composición contendrá del 35 al 45% en peso, preferiblemente el 40% en peso, de la resina avanzada.

Otro aspecto de la presente invención es una composición que comprende

- a) una resina de benzoxazina,
- b) una resina avanzada a base de diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol S.
- c) ferroceno,
- d) trihidrato de aluminio y
- e) opcionalmente un disolvente.

Normalmente, la composición contendrá del 35 al 42% en peso, preferiblemente el 40,85% en peso, de la resina de benzoxazina, basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e).

ES 2 310 404 T3

Normalmente, la composición contendrá del 23 al 30% en peso, preferiblemente el 27% en peso, de la resina avanzada, basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e).

5 Componente c): Ferroceno puede usarse tal como está disponible comercialmente, por ejemplo, de Jiaxing Fine Chemical LTD, China. Normalmente, la composición contendrá del 1,8 al 2,3% en peso, preferiblemente el 2,15% en peso, de ferroceno, basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e).

10 Componente d): Trihidrato de aluminio puede usarse tal como está disponible comercialmente, por ejemplo, de Showa Denko Corp. Japón. Normalmente, la composición contendrá del 20 al 45% en peso, preferiblemente el 27% en peso, de trihidrato de aluminio basándose en la suma de los componentes a), b), c), d) y e).

15 Componente e): Los ejemplos de disolventes que son particularmente adecuados incluyen metiletilcetona, acetona, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, pentanol, butanol, dioxolano, isopropanol, metoxipropanol, acetato de metoxipropanol, dimetilformamida, glicoles, acetatos de glicol y tolueno, xileno. Se prefieren especialmente las cetonas y los glicoles. Normalmente, la composición contendrá del 25 al 35% en peso, preferiblemente el 30% en peso, de un disolvente basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e).

20 Normalmente, podrá añadirse un catalizador a la composición antes de su uso. Un catalizador adecuado es 2-metilimidazol. La concentración de catalizador también dependerá de la eficacia de ese componente para alcanzar la reactividad deseada. Normalmente, la composición contendrá del 0,02 al 0,1% en peso de un catalizador, basándose en la suma de los componentes a), b), c) y d).

25 Mediante el curado térmico de dichas composiciones a temperaturas superiores a 100°C, preferiblemente a una temperatura de desde 140°C hasta 220°C, se obtienen resinas poliméricas inflamables con dificultad (retardadoras de la llama).

30 Otro aspecto de la presente invención es el uso de un compuesto de benzoxazina, tal como se describió anteriormente, en el procedimiento de preparación de piezas coladas de retardo de la llama, materiales preimpregnados o materiales laminados y sistemas de infusión también.

30 Retardador de la llama en el contexto de la presente invención significa, preferiblemente, que cumple el criterio V0 de la norma UL 94 (método de prueba de "Underwriters Laboratory" UL 94).

35 Las propiedades de las resinas poliméricas producidas tal como se describió anteriormente pueden ajustarse para determinadas aplicaciones mediante la adición de aditivos habituales. Los siguientes aditivos son de particular importancia:

40 fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio, de cuarzo, de carbón, minerales y sintéticas (Keflar, Nomex), fibras naturales, tales como (lino, yute, sisal, cáñamo) en las formas habituales de fibras cortas, fibras cortadas, hilos, materiales textiles o esteras;

 plastificantes;

45 cargas;

 colorantes;

 microesferas huecas;

50 polvos metálicos.

55 Los procedimientos conocidos para las resinas termoendurecibles, tales como resinas de fenol-formaldehído o resinas epoxídicas, tales como el prensado en caliente de materiales preimpregnados, SMC (*Sheet Molding Compound*, compuesto de moldeo en lámina).; o moldeo; colada; enrollado de filamentos; técnicas de infusión o impregnado a vacío (RTM, VaRTM) son adecuados para tratar las resinas según la invención. Con respecto al impregnado a vacío, son particularmente adecuados aditivos finos que tienen un tamaño de partícula de 0,2 a 0,001 mm.

60 La composición es útil para preparar materiales laminados eléctricos y otros materiales compuestos de refuerzo fibroso y una resina de matriz. Los ejemplos de procedimientos adecuados normalmente contienen las siguientes etapas:

Procedimiento de impregnación a base de disolvente

65 (1) Una formulación que contiene benzoxazina se aplica a o se impregna en un sustrato mediante compactación con rodillo, inmersión, pulverización, otras técnicas conocidas y/o combinaciones de las mismas. El sustrato normalmente es una estera de fibra tejida o no tejida que contiene, por ejemplo, fibras de vidrio o papel.

ES 2 310 404 T3

(2) El sustrato impregnado se lleva a "fase-B" calentando a una temperatura suficiente para extraer el disolvente en la formulación de benzoxazina y opcionalmente para curar parcialmente la formulación de benzoxazina, de modo que el sustrato impregnado pueda manejarse fácilmente. La etapa de llevar a "fase-B" normalmente se lleva a cabo a una temperatura de desde 90°C hasta 210°C y durante un tiempo de desde 1 minuto hasta 15 minutos. El sustrato impregnado que resulta de llevar a "fase-B" se denomina un "material preimpregnado". La temperatura es lo más comúnmente de 100°C para materiales compuestos y de 130°C a 200°C para materiales laminados eléctricos.

(3) Una o más láminas del material preimpregnado se amontonan o se estratifican en capas alternantes con una o más láminas de un material conductor, tal como una lámina de cobre, si se desea un material laminado eléctrico.

(4) Las láminas estratificadas se prensan a alta temperatura y presión durante un tiempo suficiente para curar la resina y formar un material laminado. La temperatura de esta etapa de laminación es normalmente de entre 100°C y 230°C, y es lo más frecuentemente de entre 165°C y 190°C. La etapa de laminación también puede llevarse a cabo en dos o más fases, tales como una primera fase entre 100°C y 150°C y una segunda fase entre 165°C y 190°C. La presión es normalmente entre 50 N/cm² y 500 N/cm². La etapa de laminación se lleva a cabo normalmente durante un tiempo de desde 1 minuto hasta 200 minutos, y lo más frecuentemente durante de 45 minutos a 90 minutos. La etapa de laminación puede llevarse a cabo opcionalmente a temperaturas superiores durante tiempos más cortos (tal como en procedimientos de laminación continuos) o durante tiempos más largos a temperaturas inferiores (tal como en procedimientos de prensado a baja energía).

(5) Opcionalmente, el material laminado resultante, por ejemplo, un material laminado revestido con cobre, puede tratarse posteriormente calentando durante un tiempo a alta temperatura y presión ambiente. La temperatura de tratamiento posterior es normalmente de entre 120°C y 250°C. El tiempo de tratamiento posterior normalmente es de entre 30 minutos y 12 horas.

Ejemplos

Se realizaron todas las pruebas según IPC TM 650.

Los métodos de prueba según IPC son la norma en la industria de materiales laminados eléctricos (The Institute For Interconnection and Packaging Electronic Circuits ("el instituto de interconexión y empaquetado de circuitos electrónicos", 3451 Church Street, Evanston, Illinois 60203) tal como sigue:

Método	Número de método de prueba IPC:
Reactividad (barniz)	IPC-TM-650-5.410
Tiempo de gelificación en reposo a 170°C, segundos	IPC-TM-650-2.3.18
Flujo en milésimas de pulgada, porcentaje en peso	IPC-TM-650-2.3.17
Temp. de transición vítrea, T _g [°C]	IPC-TM-650-2.4.25
Resistencia al pelado de cobre	IPC-TM-650-2.4.8
Prueba de Cooker a presión, porcentaje en peso de recogida de agua y porcentaje que pasa al baño de soldadura a 260°C	IPC-TM-650-2.6.16
Norma UL-94	IPC-TM-650-2.3.10

A) Preparación de resina avanzada de bisfenol-A-bisfenol-S

Se carga un matraz equipado con un agitador, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo de adición para sólidos, con 462 g de resina epoxídica de bisfenol A (valor epoxídico = 5,55 eq/kg, PM: 340). Tras alcanzar 100°C (temperatura interna del matraz) se añaden 60 g de bisfenol S. Se disuelve esta mezcla de reacción con agitación durante 40 minutos hasta que se alcanza una temperatura de 155°C a 160°C.

Tras ese tiempo, se añaden 78 g de bisfenol S. Se mantiene a de 155°C a 160°C la mezcla de reacción con agitación hasta que se alcanza tras 4 horas un valor epoxídico de 1,94 eq/kg (2,43 valor epoxídico teórico).

ES 2 310 404 T3

Se enfría la mezcla de reacción y posteriormente se combina con metiletilcetona hasta un contenido en sólidos del 70%.

La resina mostraba una viscosidad a 25°C de 2358 mPa·s y un valor epoxídico de 1,92. eq/kg.

B) Materiales laminados

Se preparan materiales compuestos laminados de fibra de vidrio y benzoxazina mediante el procedimiento de impregnado con disolvente.

TABLA 1

	1	2 (comparación)
a) Resina de benzoxazina*	40,85%	40,85%
b) Resina epoxídica de B-S**	26,92%	
b) Resina epoxi-novolaca***		26,92%
c) Ferroceno	2,15%	2,15%
e) Metiletilcetona	30,08%	30,08%
d) Trihidrato de aluminio	35%	35%
Inflamabilidad	94-V0	94-V1

* Bisfenol F-benzoxazina

** Resina avanzada según el ejemplo A

*** Resina epoxi-novolaca semisólida con las siguientes propiedades: valor epoxídico, eq/kg 5,5-5,7, viscosidad a 52°C de 20.000-50.000 mPa·s.

Se añade un 0,04% de 2-metilimidazol basándose en la suma de los componentes a), b), c) y d) para controlar el tiempo de gelificación del barniz hasta de 200 a 250 s.

El material laminado según la presente invención (en negrita) cumple el criterio V0 mientras que un material laminado de resina epoxi-novolaca (sustituyendo la resina avanzada según la presente invención con una resina epoxi-novolaca) no lo cumple.

Usando la composición 1 según la tabla 1, se impregnan 5 pliegues y 8 pliegues de material textil de vidrio (7628; un tipo de ligamento de fibra de vidrio habitual en la industria tal como se define mediante las hebras de vidrio, espesor y peso del ligamento de vidrio (Porcher SA.; con un acabado de silano)). Se disponen en zigzag unidireccionalmente 5 y 8 pliegues de los materiales textiles impregnados y se tratan en las siguientes condiciones:

ES 2 310 404 T3

TABLA 2

Temperatura de tratamiento	160-180°C
Tiempo de tratamiento	2'00"-4'00"
Material textil de vidrio	7628
Contenido en resina	43-45%
Tiempo de gelificación a 171°C	80-100 s

Entonces se lamina el material preimpregnado con cobre con calor y presión para producir un material laminado revestido con cobre en las siguientes condiciones:

Condiciones de laminación:

Temperatura 190-200°C

Tiempo de retención >60 min.

Con las temperaturas de prensado dadas para los materiales laminados, resultan las siguientes temperaturas de transición vítrea para los materiales laminados:

TABLA 3

Condición de laminación	180°C/60 min.	190°C/60 min.	200°C/60 min.
Tg de material laminado de 39 milésimas de pulgada mediante DSC (°C)	147	155	157

Entonces se evalúan estos materiales laminados para determinar sus propiedades térmicas y eléctricas (tabla 4).

ES 2 310 404 T3

TABLA 4

	Método de prueba/norma		Composición 1
Temperatura de transición vítrea	IPC-TM-650 2.4.24/2.4.25	[°C]	150-155
Material laminado T 260*	IPC-TM-650 2.4.24.1	[min.]	>15
Resistencia al pelado de cobre*	IEC 249	[N/mm]	1,1-1,4
PCT 120°C/1 h vapor// a 288°C/20 s**	Huntsman***		pasa
Absorción de agua / PCT 120°C /6 h/ vapor**			
Baño de soldadura de material laminado a 288°C/20 s*	TM-650		pasa
Inflamabilidad**	UL 94		V0
Descomposición térmica T/°C	TGA		335
CTE α_1	TMA	[ppm/°C]	30-50
CTE α_2	TMA	[ppm/°C]	180-200
Constante a 1 MHz dieléctrica a 1 GHz	IEC249		5,1 4,9
Tangente de pérdidas a 1 MHz a 1 GHz	IEC249		0,009 0,012
Resistencia en volumen ()	IEC249	$\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{12}$
Resistencia superficial (Ω)	IEC249	Ω	$\geq 10^{10}$

* lamina de material laminado con Cu de 39 milésimas de pulgadas (5 pliegues): ** lámina sin Cu de 62 milésimas de pulgadas (8 pliegues):

*** Según TM-650 pero con una temperatura de soldadura de 288°C (en lugar de 260°C)

CTE α_1 : coeficiente de expansión térmica deleje Z antes de la Tg del material laminado

CTE α_2 : coeficiente de expansión térmica del eje Z después de la Tg del material laminado

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

a) una resina de benzoxazina y

b) una resina avanzada a base de diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol S.

2. Composición según la reivindicación 1, que contiene del 55 al 65% en peso de componente a) y del 35 al 45% en peso de componente b).

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además

c) ferroceno,

d) trihidrato de aluminio y

e) opcionalmente un disolvente.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene

- del 35 al 42% en peso de componente a), basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e);

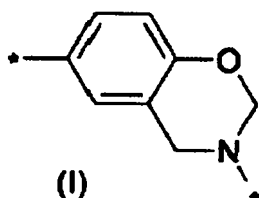
- del 23 al 30% en peso de componente b), basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e);

- del 1,8 al 2,3% en peso de ferroceno, basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e);

- del 25 al 45% en peso de trihidrato de aluminio basándose en la suma de los componentes a), b), c), d) y e); y

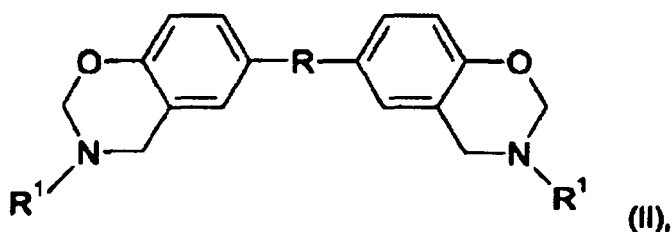
- del 25 al 35% en peso de un disolvente basándose en la suma de los componentes a), b), c) y e).

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el componente a) es un compuesto que contiene la unidad (I) estructural



según la cual el asterisco significa el punto de unión al resto de la molécula.

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente a) es un compuesto de fórmula (II)



en la que R es -SO₂-, -S-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, un enlace, dicitetrahidropentadienildifenol, fenoltaleína o -CH(CH₃)-; y

R¹ es fenilo o alquilo C₁-C₁₀.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente b) tiene un valor epoxídico de 1,5 a 2,5 eq/kg.

8. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 7, en el procedimiento de preparación de piezas coladas retardadoras de la llama, materiales laminados, RCC, VTM o VaRTM.