



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 337 598**

(51) Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05818062 .1**

(96) Fecha de presentación : **02.11.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1814948**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.08.2007**

(54) Título: **Resinas epoxi endurecidas con copolímeros de bloques anfifílicos y estratificados eléctricos fabricados a partir de ellas.**

(30) Prioridad: **10.11.2004 US 626611 P**

(73) Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.**
Washington Street - 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2010

(72) Inventor/es: **Verghese, Kandathil, E. y**
Hearn, Robert, L.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2010

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resinas epoxi endurecidas con copolímeros de bloques anfíflicos y estratificados eléctricos fabricados a partir de ellas.

5 La presente invención se refiere a composiciones estratificadas de resina epoxi modificadas con copolímeros anfíflicos de bloques de poliéter para incrementar la resistencia a la fractura o tenacidad de la composición estratificada curada; y a estratificados fabricados a partir de composiciones modificadas con copolímeros de bloques.

10 Las resinas epoxi son una clase de resinas termoendurecibles conocidas por ser útiles para aplicaciones de estratificados eléctricos. Las resinas epoxi se usan típicamente con un sustrato de refuerzo tal como fibras de vidrio y la combinación se cura normalmente con agente endurecedores o de curado. Cuando se curan, las resinas epoxi se conocen por su resistencia térmica y química; y las resinas curadas presentan también buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, las resinas epoxi adolecen de tenacidad y tienden a ser muy frágiles después de curar. La falta de tenacidad 15 de las resinas es especialmente cierta según aumenta la densidad de reticulación o la temperatura de transición vítreo (Tg) de las resinas. La falta de tenacidad de las resinas es una desventaja en aplicaciones estratificadas porque los estratificados, particularmente los estratificados usados en tarjetas de circuitos impresos (PCB, en inglés), necesitan ser bastante resistentes para soportar la perforación; y las resinas que son frágiles pueden cascarse o agrietarse fácilmente durante el proceso de perforación.

20 Los estratificados eléctricos son materiales compuestos fabricados, típicamente, de una resina epoxi impregnada con un sustrato reforzante de fibra de vidrio; y se usan como soporte primario de las PCB. Actualmente, las resinas epoxi suministradas a la industria de los estratificados eléctricos son excelentes en proporcionar un sustrato para trazas eléctricas y componentes electrónicos. Sin embargo, los rápidos avances dentro de la industria electrónica y la 25 incrementada presión reguladora para separar el plomo de la aleación para soldar ha dado como resultado la necesidad de sistemas de resinas resistentes a más temperatura. Los sistemas de resinas de la técnica anterior son intrínsecamente frágiles, lo cual causa problemas durante el procesado y perforación de la PCB. La mejorada tenacidad en estos sistemas de resinas realizará el procesado y mejorarán la durabilidad y fiabilidad de la PCB. En consecuencia, hay 30 todavía una necesidad de incrementar o realzar la tenacidad de la resina epoxi usada en aplicaciones de estratificados eléctricos de manera que el estratificado puede soportar rigurosas condiciones en el procesado de PCB, mientras mantiene todas las demás propiedades cruciales de la resina tal como el módulo y la Tg.

35 Recientemente, ha habido varios estudios relacionados con el aumento de la resistencia a la fractura o tenacidad de las resinas epoxi añadiendo a la resina epoxi varios copolímeros de bloques. Gran parte del trabajo anterior se ha centrado en el uso de copolímeros anfíflicos de díbloques que tienen un bloque miscible con epoxi y un bloque inmiscible con epoxi, en el que el bloque miscible con epoxi es polí(óxido de etileno) (PEO) y el bloque inmiscible es un hidrocarburo polimérico saturado. Aunque eficaces en proporcionar epoxi modeladas con atractivos conjuntos 40 de propiedades, los materiales copolímeros de bloques conocidos son demasiado caros para ser usados en algunas aplicaciones.

45 Por ejemplo, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39(23), 2996-3010 describe la utilización de un copolímero de díbloques de polí(óxido de etileno)-b-polí(etileno-alt-propileno) (PEO-PEP) para proporcionar estructuras micelares en los sistemas epoxi curados; y esos copolímeros de bloques autoensamblados en vesículas y micelas esféricas pueden aumentar significativamente la resistencia a la fractura de resinas epoxídicas de bisfenol A modelados curadas con un agente de curado del tipo de amina aromática tetrafuncional. Y, Journal of the American Chemical Society, 1997, 119 (11), 2749-2750 describe sistemas epoxi con microestructuras autoensambladas traídas usando copolímeros de díbloques anfíflicos PEO-PEP y polí(óxido de etileno)-b-polí(etileno de etilo) (PEO-PEE). Estos sistemas que contienen copolímeros de bloques ilustran características del autoensamblado.

50 Se han usado como modificadores de resinas epoxídicas otros copolímeros de bloques que incorporan una funcionalidad reactiva con epoxi en un bloque, para conseguir resinas epoxídicas termoestables nanoestructuradas. Por ejemplo, Macromolecules, 2000, 33 (26) 9522-9534 describe el uso de copolímeros de díbloques de polí(epoxiiso-preno)-b-polibutadieno (BIn) y polí(acrilato de metilo-co-metacrilato de glicidilo)-b-polisopreno (MG-I) que son anfíflicos por naturaleza y están diseñados de una manera tal que uno de los bloques pueda reaccionar en la matriz epoxídica cuando se cura la resina. También, Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 815, describe sistemas epoxídicos que tienen dispersiones a escala submicrométrica de copolímeros de tribloques de polí(caprolactona)-b-polí(dimetilsiloxano)-b-polí(caprolactona).

55 Aunque algunos de los copolímeros de díbloques y tribloques conocidos previamente que se mencionan anteriormente son útiles para mejorar la tenacidad de las resinas epoxi, la preparación de tales copolímeros de bloques conocidos previamente es complicada. Los copolímeros de bloques conocidos previamente requieren etapas múltiples para su síntesis, y por lo tanto son menos atractivos económico desde un punto de vista comercial.

60 Se conocen todavía otros copolímeros anfíflicos de bloques, autoensamblados, para modificar resinas epoxídicas termoendurecibles para formar resinas epoxídicas termoendurecidas nanoestructuradas. Por ejemplo, Macromolecules, 2000, 33, 5235-5244, y Macromolecules, 2002, 35, 3133-3144, describen la adición de un díbloque de polí(óxido de etileno)-b-polí(óxido de propileno) (PEO-PPO) y de un tribloque de polí(óxido de etileno)-b-polí(óxido de propileno)-b-polí(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) a una resina epoxi curada con metilendianilina, en la que el tamaño

ES 2 337 598 T3

medio de la fase dispersa en las mezclas que contienen dibloques es del orden de 10-30 nm. Y también se conoce un copolímero de bloques de poliéter, tal como un tribloque de PEO-PPO-PEO para ser usado con una resina epoxídica, como se describe en la publicación de la solicitud de patente japonesa nº H9-324110.

5 Aunque algunos de los copolímeros de dibloques y tribloques conocidos previamente que se mencionan anteriormente son útiles para mejorar la tenacidad de las resinas epoxi, existe aún una necesidad en la industria de los estratificados de mejorar más la tenacidad de la resina epoxi usada en aplicaciones de estratificados a la vez que mantiene todas las demás propiedades cruciales de la resina.

10 Se desea, por lo tanto, proporcionar un copolímero de bloques alternativo que sea útil para mejorar la tenacidad de resinas epoxi mediante un proceso de autoensamblado, sin ninguna de las desventajas de los copolímeros de bloques conocidos previamente.

15 La presente invención se refiere a una composición de estratificado de resina epoxi curable que comprende

(a) una resina epoxi;

20 (b) un copolímero anfíflico de bloques de poliéter que contiene al menos un segmento del bloque miscible con la resina epoxi y al menos un segmento del bloque inmiscible con la resina epoxi; en donde el segmento del bloque inmiscible comprende al menos una estructura de poliéter; de tal modo que cuando la composición de resina epoxi se cure, la tenacidad de la composición de resina epoxi curada resultante se incremente;

25 (c) un agente de curado; y

(d) un catalizador de curado.

30 Una realización de la presente invención se refiere a una resina epoxi modificada con un copolímero anfíflico de bloques de polietileno que contiene un segmento del bloque inmiscible que comprende al menos una estructura de poliéter con tal de que la estructura de poliéter de dicho segmento del bloque inmiscible contenga al menos una o más unidades monómeras de óxido de alquileno con al menos cuatro átomos de carbono.

35 Una realización de la presente invención se refiere a una resina epoxi modificada con un copolímero anfíflico de bloques de poliéter que contiene al menos un segmento del bloque miscible con la resina epoxi y al menos un segmento del bloque inmiscible con la resina epoxi; en donde tanto el segmento del bloque miscible como el segmento del bloque inmiscible comprenden al menos una estructura de poliéter.

40 Otra realización de la presente invención se refiere a una resina epoxi modificada con un copolímero anfíflico de bloques de poliéter que contiene al menos un segmento del bloque miscible con la resina epoxi y al menos un segmento del bloque inmiscible con la resina epoxi; en donde tanto el segmento del bloque miscible como el segmento del bloque inmiscible comprenden al menos una estructura de poliéter.

45 Por medio de la adición de una pequeña cantidad (por ejemplo, de 1-5 por ciento en peso) de un copolímero de bloques anfíflico a una resina epoxi, se crea una segunda morfología de fase que es nanoescalar (15-25 nanómetros) debido al autoensamblado, que confiere mejoras muy importantes en tenacidad y ductilidad a las resinas epoxi de estratificado eléctrico sin afectar de manera negativa otras propiedades tales como temperatura de transición vítreo, resistencia a la humedad y resistencia térmica. Estas características son particularmente útiles en aplicaciones de estratificados eléctricos donde hay una continua necesidad de incrementar la resistencia a la temperatura tanto del ampliado tiempo de procesado de PCB (tarjeta de circuito impreso) requerido para tarjetas de recuento elevado de capas y la presencia de aleación para soldar exenta de plomo. Para lograr esta mejorada resistencia a la temperatura se están usando resinas modificadas y sistemas reticulados superiores.

55 Las resinas se modifican añadiendo una cantidad de un copolímero de bloques anfíflico (preferiblemente el que tiene un polímero elastómero como uno de los componentes) suficiente para que el copolímero de bloques se autoensamble en la resina epoxi anfitriona en una escala de tamaño nanómetro. Es posible añadir el copolímero en cualquier momento durante el procesado de la resina epoxi. Si el producto epoxi final es una mezcla de varios epoxi y disolventes, es posible añadir el copolímero durante el proceso de mezcla. La adición del copolímero a estos sistemas reduce la fragilidad de los sistemas de resina que mejora la capacidad y fiabilidad de proceso del PCB. Todos estos copolímeros usados en resinas epoxi que son, alternativamente, usados en la fabricación de estratificados eléctricos que se usarán, en última instancia, para producir la PCB.

60 Algunas de los rasgos beneficiosos de usar el copolímero anfíflico de bloques de poliéter de la presente invención para endurecer resinas incluyen, por ejemplo: (1) las características de autoensamblado del copolímero anfíflico de bloques, (2) la capacidad del copolímero de bloques de ensamblarse a una escala de longitud de nanómetros, (3) la capacidad del copolímero de bloques de crear una dispersión muy uniforme por toda la matriz monómera de la resina y (4) la capacidad de usar niveles bajos de carga del agente endurecedor del copolímero de bloques para conseguir resultados de endurecimiento.

ES 2 337 598 T3

Algunas de las ventajas de usar el copolímero anfílico de bloques de poliéter de la presente invención incluyen, por ejemplo: (1) la capacidad del copolímero de bloques de mejorar la tenacidad de la resina anfítrona sin afectar negativamente otras propiedades clave, como temperatura de transición vítreo, módulo y viscosidad de la resina anfítrona, (2) la capacidad de la resina de conservar ciertas cualidades estéticas, como el aspecto, que es crucial en ciertas 5 aplicaciones y (3) la capacidad de crear de forma consistente y reproducible la morfología antes o durante el curado de la propia resina.

La presente invención incluye una composición de estratificado con tenacidad mejorada, que comprende un sistema monómero de resina epoxi modificado con un copolímero de bloques anfílico, tal como un copolímero de bloques 10 de poliéter, como un agente endurecedor para el sistema de resina. Estas resinas epoxi modificadas, cuando se curan, muestran mejoras impresionantes en la tenacidad a la fractura (definida por K_{Ic}), con sólo pequeños cambios en el comportamiento del módulo y la temperatura de transición vítreo (T_g).

Los polímeros epoxídicos termoendurecidos modelados, con morfologías autoensambladas a nanoscala, exhiben 15 una atractiva combinación de tenacidad mejorada y retención de propiedades materiales tales como el módulo y la T_g . Se pueden preparar polímeros epoxi termoendurecidos, por ejemplo, mediante dispersión de un copolímero de bloques anfílico en una matriz monomérica de resina, en la que el copolímero puede experimentar autoensamblado, y después curado de la resina. Las resinas autoensambladas que exhiben morfologías similares a tensioactivos proporcionan 20 realizada tenacidad a la fractura a cargas muy bajas (por ejemplo, de 1 a 5 por ciento en peso) del copolímero de bloques. Los copolímeros anfílicos de bloques que son capaces de autoensamblarse cuando se mezclan con el monómero de la resina deben tener por lo menos un bloque que sea miscible con la mezcla resina/agente de curado antes del curado y, por lo menos, un bloque que sea inmiscible con la mezcla resina/agente de curado antes del curado.

Una realización de la presente invención está dirigida a la preparación de un copolímero de bloques todos de poliéter, por ejemplo, un copolímero de dibloques, tal como los basados en poli(óxido de etileno)-*b*-(óxido de butileno) 25 (PEO-PBO), que se autoensambla en resinas termoestables, tal como sistemas de resinas epoxi. A longitudes del bloque de óxido de butileno suficientemente grandes (por ejemplo, $M_n=1.000$ o mayor) se encuentra que estas estructuras de bloques son eficaces para modelar el monómero de la resina en estructuras micelares, como micelas esféricas.

El copolímero anfílico de bloques de poliéter útil en la presente invención puede incluir cualquier copolímero de bloques que contenga un segmento del bloque miscible en resina epoxi que comprende al menos una estructura de poliéter; y un segmento del bloque inmiscible en resina epoxi que comprende al menos una estructura de poliéter. 30

Preferiblemente, el copolímero anfílico de bloques de poliéter útil en la presente invención incluye uno o más copolímeros de bloques de poliéter que comprenden al menos un segmento del bloque de poliéter miscible epoxi derivado de un óxido de alquíleno tal como óxido de etileno (EO) y al menos un segmento del bloque de poliéter inmiscible epoxi derivado de un óxido de alquíleno con al menos más de 3 átomos de carbono, por ejemplo 1,2-epoxi-butano, conocido comúnmente como óxido de butileno (BO). El segmento del bloque inmiscible también puede estar formado por mezclas de monómeros análogos carbonados C_4 o superiores que se copolimerizan juntos para proporcionar el segmento del bloque inmiscible. El bloque inmiscible también puede contener comonomeros de menor peso molecular, tales como EO. El copolímero de bloques de poliéter contiene al menos un segmento del bloque de poliéter miscible con la resina epoxi, E, y al menos un segmento del bloque de poliéter inmiscible con la resina epoxi, M. 35

El componente copolímero de bloques de poliéter de la presente invención puede contener al menos dos o más segmentos copolímeros anfílicos de bloques de poliéter. Ejemplos del copolímero anfílico de bloques de poliéter se pueden seleccionar del grupo que consiste en un dibloque (EM), un tribloque lineal (EME o EME); un tetrablocko 40 lineal (EMEM), una estructura multibloques de orden superior (EMEM)_xE o (MEME)_xM, donde x es un valor entero que varía entre 1 y 3, una estructura de bloques ramificada o una estructura de bloques en forma de estrella y cualquier combinación de los mismos. El copolímero anfílico de bloques de poliéter que consiste en las estructuras de bloques 45 ramificadas o en las estructuras de bloques en forma de estrella contiene al menos un bloque miscible con el monómero epoxi y al menos un bloque inmiscible con el monómero epoxi.

Los ejemplos del segmento del bloque de poliéter miscible con la resina epoxi, E, incluyen un bloque de poli(óxido de etileno), un bloque de óxido de propileno, un bloque de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), un bloque de poli(óxido de etileno-ran-óxido de propileno), y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el segmento del bloque de 50 poliéter miscible con la resina epoxi útil en la presente invención es un bloque de poli(óxido de etileno).

Generalmente, el segmento del bloque de poliéter (M) inmiscible con la resina éster, útil en la presente invención, es una alfaolefina epoxidada que tiene una cadena de átomos de carbono de C_4 a C_{20} . Los ejemplos del segmento del bloque de poliéter inmiscible con la resina epoxi, M, incluyen un bloque de poli(óxido de butileno), un bloque de poli(óxido de hexileno) derivado de 1,2 epoxi-hexano, un bloque de poli(óxido de dodecileno) derivado de 1,2-epoxi-dodecano, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el segmento del bloque de poliéter inmiscible con la resina epoxi útil en la presente invención es un bloque de poli(óxido de butileno). 55

En otra realización de la presente invención, cuando el copolímero de bloques de poliéter tiene una estructura copolímera de multibloques, pueden estar presentes en el copolímero de bloques otros segmentos de bloques además de E y M. Ejemplos de otros segmentos miscibles del copolímero de bloques incluyen poli(óxido de etileno), poli(acrilato de metilo) y mezclas de los mismos. Ejemplos de otros segmentos inmiscibles del copolímero de bloques incluyen

polietileno-propileno (PEP), polibutadieno, poliisopreno, polidimetilsiloxano, poli(óxido de butileno), poli(óxido de hexileno), poli(metilmacrilato de alquilo), como poli(etilmacrilato de hexilo), y mezclas de los mismos.

- Los copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter que se pueden emplear en la práctica de la presente invención incluyen por ejemplo, pero no se limitan a éstos, un copolímero de dibloques, un tribloque lineal, un tetrablock lineal, una estructura multibloques de orden superior, una estructura de bloques ramificada, o una estructura de bloques en forma de estrella. Por ejemplo, el copolímero de bloques de poliéter puede contener un bloque de poli(óxido de etileno), un bloque de poli(óxido de propileno) o un bloque de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno); y un bloque de óxido de alquileno basado en un bloque análogo carbonado de C₄ o superior como, por ejemplo, un bloque de 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxidodecano o 1,2-epoxihexadecano. Otros ejemplos de bloques de óxido de alquileno pueden incluir alfa olefinas epoxidadas Vikolox®, que incluyen olefinas de C₁₀ a C₃₀ y superiores, disponibles a nivel comercial de Atofina.

- Ejemplos preferidos de copolímeros de bloques adecuados útiles en la presente invención incluyen copolímeros anfifílicos de dibloques de poliéter como, por ejemplo, poli(óxido de etileno)-b-polí(óxido de butileno) (PEO-PBO) o copolímeros anfifílicos de tribloques de poliéter como, por ejemplo, poli(óxido de etileno)-b-polí(óxido de butileno)-b-polí(óxido de etileno) (PEO-PBO-PEO).

El copolímero anfifílico de bloques de poliéter usado en la presente invención puede tener un peso molecular medio numérico (M_n) de 1.000 a 30.000, para la combinación de ambas longitudes de bloques. Lo más preferiblemente, el peso molecular del copolímero de bloques de poliéter es de 3.000 a 20.000. Los materiales de la técnica anterior derivados de copolímeros de bloques en los que el bloque inmiscible tiene una microfase con un parámetro de solubilidad muy bajo (hidrocarburos poliméricos) separada antes del curado. Las estructuras de bloques que contienen poliéter de la presente invención, por otra parte, pueden ser microfases separadas antes del curado a los pesos moleculares preferidos o formar micelas mientras se está realizando el proceso de curado.

La composición del copolímero de bloques puede variar desde 90 por ciento de bloque de poli(óxido de alquileno) miscible con la resina epoxi y 10 por ciento de bloque de poli(óxido de alquileno) inmiscible con la resina epoxi hasta 10 por ciento de bloque de poli(óxido de alquileno) miscible con la resina epoxi y 90 por ciento de bloque de poli(óxido de alquileno) inmiscible con la resina epoxi.

Pueden estar presentes pequeñas cantidades de homopolímeros de cada uno de los respectivos segmentos de bloques en el copolímero anfifílico de bloques de poliéter final de la presente invención. Por ejemplo, a la composición de la presente invención que comprende un sistema monómero termoestable y un copolímero anfifílico de bloques de poliéter se puede añadir de 1 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso, de un homopolímero de estructura similar o idéntica a la del bloque miscible o inmiscible.

La cantidad de copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter empleados en la composición de resina epoxi de la presente invención depende de una diversos factores, que incluyen el peso equivalente de los polímeros, así como las propiedades deseadas de los productos preparados a partir de la composición. En general, la cantidad de copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter empleados en la presente invención puede ser de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 por ciento en peso a 10 por ciento en peso y, lo más preferiblemente, de 1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de resina.

Los copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter de la presente invención aumentan preferiblemente la tenacidad o resistencia a la fractura de la resina epoxi, preferiblemente a bajas cargas (por ejemplo, menos que 5 por ciento en peso) del copolímero de bloques en la composición de resina epoxi. De manera general, la adición de 1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso de un copolímero de bloques de poliéter frente a la composición de resina epoxi aumenta la tenacidad de la composición en un factor de 1,5 veces a 2,5 veces la de un control.

La composición de resina termoestable de la presente invención puede contener al menos uno o más copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter mezclados con la resina termoestable. Además, se pueden mezclar entre sí dos o más copolímeros de bloques anfifílicos diferentes para constituir el componente copolímero de bloques de la presente invención, siempre y cuando uno de los copolímeros de bloques sea un copolímero de bloques de poliéter. Se puede combinar más de un copolímero de bloques para ganar control adicional de la nanoestructura, esto es, forma y dimensión.

Además del copolímero de bloques de poliéter usado en la composición de resina, se pueden usar otros copolímeros de bloques alifíticos como componente copolímero de bloques secundario en la composición de resina de la presente invención. Los ejemplos de copolímeros de bloques anfifílicos adicionales, distintos a los copolímeros de bloques de poliéter de la presente invención, que se pueden emplear en la práctica de la presente invención incluyen por ejemplo, pero no se limitan a éstos, poli(óxido de etileno)-b-polí(etileno-alt propileno) (PEO-PEP), copolímeros de bloques de poli(isopreno-óxido de etileno) (PI-b-PEO), copolímeros de bloques de poli(etileno propileno-b-óxido de etileno) (PEP-b-PEO), copolímeros de bloques de poli(butadieno-b-óxido de etileno) (PB-b-PEO), copolímeros de bloques de poli(isopreno-b-óxido de etileno-b-isopreno) (PI-b-PEO-PI), copolímeros de bloques de poli(isopreno-b-óxido de etileno-b-metacrilato de metilo) (PI-b-PEO-b-PMMA); y mezclas de los mismos. Generalmente, la cantidad de copolímero anfifílico secundario de bloques usado en la composición de resina puede ser de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso.

Los copolímeros de bloques de poliéster de la presente invención proporcionan estructuras de tamaño nanométrico uniformemente dispersadas y uniformemente escaladas que preferiblemente se forman (modelan) en la matriz de la resina líquida debido a la micelización originada por el equilibrio de inmiscibilidad de un segmento del bloque y la miscibilidad del otro segmento del bloque. Las estructuras micelares se conservan en la resina epoxi termoendurecida curada, o se forman durante el proceso de curado, produciendo materiales termoendurecidos epoxídicos que exhiben una tenacidad mejorada, una resistencia a la fractura mejorada, y una resistencia al impacto mejorada a la vez que mantienen la Tg, el módulo y otras propiedades en el mismo nivel que la resina epoxi termoendurecida sin modificar. La morfología micelar de la resina nanomodelada puede ser, por ejemplo, esférica, vermiforme y en vesículas. De manera ventajosa, las morfologías micelares se obtienen a bajas concentraciones (por ejemplo, menos que 5 por ciento en peso) de copolímeros de bloques; esto es, los rasgos morfológicos no están asociados unos con otros o empaquetados en un retículo tridimensional. A concentraciones más altas las estructuras autoensambladas pueden formar rasgos morfológicos esféricos, cilíndricos o lamelares que están asociados unos con otros por interacciones del retículo, también a una escala de tamaño nanométrico.

Se cree que el aumento en resistencia a la fractura se produce cuando los copolímeros de bloques se autoensamblan en una morfología a nanoescala, tal como una morfología micelar vermiforme, en vesículas o esférica. Aunque no se sabe bien cómo predecir qué morfología micelar se producirá, si es que se produce alguna en resinas diferentes, se cree que algunos de los factores que determinan la morfología autoensamblada pueden incluir, por ejemplo, (i) la elección de los monómeros en el copolímero de bloques, (ii) el grado de asimetría en el copolímero de bloques, (iii) el peso molecular del copolímero de bloques, (iv) la composición de la resina termoestable y (v) la elección del agente de curado de la resina. Aparentemente, una morfología a nanoescala juega un importante papel en la creación de tenacidad en un producto de resina epoxi de la presente invención.

Como ilustración de una realización de la presente invención, se puede mezclar una resina epoxi con un copolímero de bloques de poliéster, por ejemplo, un copolímero de dibloques de poli(óxido de etileno)-b-polí(óxido de butileno) (PEO-PBO), en el que el PBO es el componente blando hidrófobo inmiscible con epoxi del copolímero de dibloques y el PEO es el componente miscible con epoxi del copolímero de dibloques. La composición de resina epoxi curable que incluye el copolímero de dibloques PEO-PBO aumenta la resistencia al impacto del cuerpo de la resina epoxi curada.

El copolímero de bloques PEO-PBO puede indicarse, de manera general, por medio de la fórmula química $(PEO)_x-(PBO)_y$, en la que los subíndices x e y son el número de unidades de monómero de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de butileno) en cada bloque, respectivamente, y son números positivos. Generalmente, x debería ser de 15 a 85 y el peso molecular de la parte estructural $(PEO)_x$ debería ser de 750 a 100.000. El subíndice y debería ser de 15 a 85 y el peso molecular representado por la parte estructural $(PBO)_y$ debería ser de 1.000 a 30.000. También, se puede usar un único copolímero de dibloques PEO-PBO solo, o se puede combinar más de un copolímero de dibloques PEO-PBO para ser también usado.

En una realización de la presente invención, se usa un copolímero de dibloques PEO-PBO, en donde el copolímero de dibloques tiene de 20 por ciento de PEO y 80 por ciento de PBO a 80 por ciento de PEO y 20 por ciento de PBO; y que tiene tamaños de bloque de pesos moleculares (Mn) de PBO de 2.000 o superiores y pesos moleculares de PEO de 750 o superiores; y proporciona varias morfologías. Por ejemplo, la presente invención incluye un dibloque con una longitud de bloque PBO de 2.500 a 3.900 que proporciona micelas esféricas. Otro ejemplo de la presente invención incluye un dibloque con un segmento PBO de 6.400 que proporciona micelas vermiformes. Aún otro ejemplo de la presente invención es un dibloque con un corto ($Mn = 750$) segmento del bloque de PEO que proporciona una morfología de vesículas aglomeradas. Aún otro ejemplo de la presente invención incluye una mezcla de un dibloque PEO-PBO con un homopolímero de PBO de bajo peso molecular que proporciona una micela esférica, en la que el homopolímero de PBO se secuestra en la micela sin formar una macrofase separada; la macrofase de homopolímero de PBO se separa cuando se añade sin el dibloque presente.

En general, los copolímeros anfifílicos de bloques usados en la presente invención se pueden preparar en un único procedimiento de polimerización de síntesis secuencial, en el que se polimeriza un monómero para preparar un bloque inicial, seguido de la simple introducción del segundo tipo de monómero, que se polimeriza después sobre el término del primer copolímero de bloques hasta que se completa el proceso de polimerización. También es posible preparar los bloques por separado, preparando el primer bloque y polimerizando después el segundo bloque sobre el término del primer bloque en una segunda etapa de síntesis. La diferencia en solubilidad de los dos fragmentos de bloque es suficiente para que el copolímero de bloques se pueda usar para modificar diversos materiales epoxídicos.

Los copolímeros de bloques se pueden preparar por polimerización aniónica moderada con metales del Grupo I, como sodio, potasio o cesio. La polimerización se puede realizar con los monómeros puros o usando un disolvente. La temperatura de la reacción de polimerización puede ser, por ejemplo, de 100 a 140°C a presión atmosférica o ligeramente superior a la atmosférica. La síntesis del copolímero de bloques se puede realizar, por ejemplo, como se describe en Whitmarsh, R.H., In Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers; Nace, V.M., Ed.; Surfactant Science Series; Vol. 60; Marcel Dekker, N.Y., 1996; Capítulo 1.

En una realización preferida, los segmentos de bloques de los copolímeros de bloques se preparan mediante polimerización con apertura de anillo de 1,2-epoxi-alquenos.

ES 2 337 598 T3

Un material termoendurecido se define como que está formado por cadenas poliméricas de longitud variable unidas unas a otras por enlaces covalentes, para formar una red tridimensional. Se pueden obtener materiales epoxi termoendurecibles, por ejemplo, por reacción de una resina epoxi termoendurecible con un endurecedor tal como uno de tipo amina, uno fenólico o uno anhídrido.

5 Las resinas epoxi útiles en la presente invención incluyen una amplia variedad de compuestos epoxídicos. Por regla general, los compuestos epoxídicos son resinas epoxi que también se denominan poliepoxídos. Poliepoxídos útiles aquí pueden ser monómero (por ejemplo, el éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de tetrabromobisfenol A, resinas epoxi basadas en novolaca, y resinas tris-epoxi), resinas avanzadas de alto peso molecular (por ejemplo, el éter diglicidílico de bisfenol A avanzado con bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol A avanzado con tetrabromobisfenol A, éter diglicidílico de tetrabromobisfenol A avanzado con tetrabromobisfenol A) o monoepoxídos insaturados polimerizados (por ejemplo, acrilatos de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter de alilglicidilo, etc.), homopolímeros o copolímeros. De manera más deseable, los compuestos epoxídicos contienen, por término medio, al menos un grupo 1,2-epoxi colgante o terminal (esto es, grupo epoxi vicinal) por molécula.

10 15 Otros ejemplos de epoxi útiles en la presente invención incluyen epoxi retardantes de la llama que incluyen epoxi que contienen fósforo y epoxi bromadas como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. nº de serie 10/456128.

20 Ejemplos de poliepoxídos útiles incluyen poli(éteres de glicidilo) tanto de alcoholes polihidroxilados como de fenoles polihidroxilados; poliglicidilaminas; poliglicidilamidas; poliglicidilimidas; poliglicidilhidantoínas; tioéteres de poliglicidilo; ácidos grasos o aceites secantes epoxidados; poliolefinas epoxidadas; ésteres de ácidos di-insaturados epoxidados; poliésteres insaturados epoxidados; y mezclas de las mismas.

25 30 Numerosos poliepoxídos preparados a partir de fenoles polihidroxilados incluyen los que se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 4.431.782. Se pueden preparar poliepoxídos a partir de fenoles mono-, di- y tri-hidroxilados, y pueden incluir las resinas novolaca. Los poliepoxídos pueden incluir las cicloolefinas epoxidadas; así como también poliepoxídos poliméricos que son polímeros y copolímeros de acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y éter de alilglicidilo. Se describen poliepoxídos adecuados en las patentes de EE.UU. nº 3.804.735; 3.892.819; 3.948.698; 4.014.771 y 4.119.609; y en Lee y Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, Capítulo 2, McGraw Hill, N. Y. (1967).

35 Aunque la presente invención es aplicable a poliepoxídos en general, los poliepoxídos preferidos son poliéteres de glicidilo de alcoholes polihidroxilados o fenoles polihidroxilados que tienen un peso equivalente de epóxido (PEE) de 150 a 3.000; preferiblemente un PEE de 170 a 2.000. Estos poliepoxídos se preparan habitualmente haciendo reaccionar al menos dos moles de una epihalohidrina o dihalohidrina de glicerol con un mol del alcohol polihidroxilado o de fenol polihidroxilado, y una cantidad suficiente de un álcali cáustico para combinar con la halohidrina. Los productos se caracterizan por la presencia de más de un grupo epóxido, esto es, una equivalencia de 1,2-epoxi mayor que uno.

40 45 El poliepóxido útil en la presente invención también puede ser un epóxido derivado de un dieno cicloalifático. Estos poliepoxídos se pueden curar bien térmicamente, catiónicamente o bien por fotoiniciación (por ejemplo curado iniciado por UV). Hay varios epóxidos cicloalifáticos que son preparados y comercializados por The Dow Chemical Company, tales como el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexilo; 1,2-epoxi-4-vinilciclohexano; éster del ácido bis(7-oxabiciclo[4.1.0]hept-3-ilmetilhexanodioico; éster metílico del carboxilato de 3,4-epoxiciclohexano; y mezclas de los mismos.

50 55 El poliepóxido también puede incluir una pequeña cantidad de un monoepoxido, tal como glicidiléteres de butilo y de alifáticos superiores, glicidiléter de fenilo, o glicidiléter de cresilo, como un diluyente del reactivo. Tales diluyentes de reactivos se añaden comúnmente a las formulaciones poliepoxídos para reducir la viscosidad de trabajo de las mismas, y para dar mejor humectabilidad a la formulación. Como se conoce en la técnica, un monoepoxido afecta a la estequiometría de la formulación de poliepóxido, y se hacen ajustes en la cantidad de agente de curado y otros parámetros para reflejar ese cambio.

55 De manera general, la cantidad de poliepóxido empleada en la presente invención puede estar dentro del intervalo de 20 por ciento en peso a 99 por ciento en peso.

60 65 El componente de agente de curado (también denominado endurecedor o agente de reticulación) útil en la presente invención puede ser cualquier compuesto que tenga un grupo activo que reaccione con el grupo epoxi de la resina epoxi. La química de tales agentes de curado se describe en los libros a los que se hace referencia previamente sobre las resinas epoxi. El agente de curado útil en la presente invención incluye compuestos que contienen nitrógeno, tales como aminas y sus derivados; compuestos que contienen oxígeno, tales como poliésteres terminados en ácido carboxílico, anhídridos, resinas de fenol-formaldehído, resinas fenólicas bromadas, resinas de amino-formaldehído, novolacas de fenol, de bisfenol A y de cresol y resinas epoxi terminadas en grupo fenólico; compuestos que contienen azufre, tales como polisulfuros, polimercaptanos; y agentes de curado catalíticos tales como aminas terciarias, ácidos Lewis, bases Lewis y combinaciones de dos o más de los agentes de curado anteriores.

ES 2 337 598 T3

En la práctica, se pueden usar en la presente invención poliaminas, dicianodiamida, diaminodifenilsulfona y sus isómeros, aminobenzoatos, varios anhídridos de ácido, resinas de fenol-novolaca y resinas de cresol-novolaca, por ejemplo, pero la presente invención no está restringida al uso de estos compuestos.

5 Otra realización de reticuladores útiles en la presente invención se describen en la patente de EE.UU. nº 6.613.839, e incluyen, por ejemplo, copolímeros de estireno y anhídrido maleico que tienen un peso molecular (P_m) en el intervalo de 1.500 a 50.000 y un contenido en anhídrido de más del 15 por ciento.

10 De manera general, la cantidad de agente de curado usada en la presente invención puede variar en el intervalo de 1 por ciento en peso a 80 por ciento en peso.

15 Se puede añadir a la composición de resina epoxi otro componente que es útil en la presente invención es un catalizador de curado. Ejemplos de catalizadores de curado incluyen derivados de imidazol, aminas terciarias y sales orgánicas metálicas. Otros ejemplos de tales catalizadores de curado incluyen iniciadores por radicales libres tales como azocompuestos que incluyen azoisobutironitrilo y peróxidos orgánicos tales como perbenzoato de butilo terciario, peroctoato de butilo terciario y peróxido de benzoilo; peróxido de metil-ethyl-cetona, peróxido acetoacético, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo y mezclas de los mismos. Peróxido de metil-ethyl-cetona y peróxido de benzoilo se usan, preferiblemente, en la presente invención.

20 Generalmente, el catalizador de curado se usa en una cantidad de 0,03 a 6 partes en peso, basado en el peso total de la composición curable, que excluye el peso de cualquier partícula de refuerzo que pueda estar presente en la composición.

25 Un componente opcional útil en la composición de resina curable de la presente invención es un inhibidor de reacción. El inhibidor de reacción puede incluir ácido bórico, ácidos Lewis que contienen boro tal como alquil-borato, alquil-borano, trimetoxiboroxina, un ácido que tiene un anión nucleófilo débil tal como ácido perclórico, ácido tetrafluorobórico y ácidos orgánicos que tienen un pK_a de 1 a 3, tal como ácido salicílico, ácido oxálico y ácido maleico. Ácido bórico, como aquí se utiliza, se refiere a ácido bórico o derivados de los mismos, que incluyen ácido metabórico, y anhídrido bórico; y combinaciones de un ácido Lewis con sales de boro tales como alquil-borato o trimetoxiboroxina. Cuando un inhibidor se usa en la presente invención, se usa preferiblemente ácido bórico. El inhibidor y el catalizador pueden añadirse de forma separada, en cualquier orden, a la composición de resina epoxi curable de la presente invención, o puede añadirse como un complejo.

30 La cantidad del inhibidor presente respecto al catalizador en la composición de resina de la presente invención puede ajustarse para ajustar el tiempo de gel de la composición de resina. A niveles constantes de catalizador, una cantidad incrementada del inhibidor producirá un incremento correspondiente en el tiempo de gel. A un nivel de catalizador deseado, la cantidad relativa de inhibidor puede disminuirse para disminuir el tiempo de gel. Para incrementar el tiempo de gel la cantidad de inhibidor puede incrementarse sin cambiar el nivel de catalizador.

40 La relación molar de inhibidor (o de la mezcla de diferentes inhibidores) frente a catalizador es que la relación que es suficiente para inhibir, de forma significativa, la reacción de la resina exhibida por un incremento en el tiempo de gel comparada con una composición similar sin inhibidor. La experimentación simple puede determinar los niveles particulares de inhibidor o mezclas, que incrementarán en tiempo de gel pero todavía permitirán un completo curado a altas temperaturas. Por ejemplo, un intervalo de relación molar preferible de inhibidor a catalizador, donde se usa hasta 5,0 phr (partes de reactivo por cada 100 partes de resina) de ácido bórico, es de 0,1:1,0 a 10,0:1,0, siendo un intervalo más preferido desde 0,4:1,0 a 7,0:1,0.

45 Otro componente opcional, que puede añadirse a la composición de resina epoxi curable de la presente invención es un disolvente o una mezcla de disolventes. El disolvente usado en la composición de resina es preferiblemente miscible con los otros componentes en la composición de resina. Además, la composición de resina curable de la presente invención puede ser una solución transparente o una dispersión estable dependiendo de los disolventes opcionales usados en la composición. Ejemplos de disolventes adecuados empleados en la presente invención incluyen, por ejemplo, cetonas, éteres, acetatos, hidrocarburos aromáticos, ciclohexanona, dimetilformida, éteres de glicol y combinaciones de los mismos.

55 Los disolventes preferidos son los disolventes polares. Los alcoholes inferiores que tienen de 1 a 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, metanol, proporcionan buena solubilidad y volatilidad para la eliminación de la matriz de la resina cuando se forma un compuesto.

60 Los disolventes polares son particularmente útiles para disolver inhibidores de ácido bórico o ácidos Lewis derivados de boro. Si los disolventes polares son de los que contienen hidroxilo, existe una competencia potencial por el anhídrido de ácido carboxílico disponible entre el resto hidroxi del disolvente y el hidroxilo secundario formado en la apertura del anillo oxirano. Por ello, los disolventes polares que no contienen restos hidroxilo son útiles, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, 2-butanona, acetona y tetrahidrofurano. También útiles son los hidrocarburos dihidroxi y trihidroxi. También útiles son los hidrocarburos dihidroxi y trihidroxi que contienen, opcionalmente, restos éteres o éteres de glicol que tienen dos o tres grupos hidroxilo. Particularmente útiles son los compuestos C_{2-4} di- o tri-hidroxi, por ejemplo, 1,2-propano-diol, etilenglicol y glicerina. La funcionalidad polihidroxi del disolvente proporciona el disolvente que sirve como un ampliador de cadena, o como un correticulador de acuerdo con el posible mecanismo previamente descrito concerniente a los correticuladores.

ES 2 337 598 T3

La cantidad total de disolvente usada en la composición de resina epoxi curable puede estar generalmente entre 20 y 60 por ciento en peso, preferiblemente entre 30 y 50 por ciento en peso, y lo más preferiblemente entre 35 y 45 por ciento en peso.

5 La composición de resina epoxi curable de acuerdo con la presente invención puede también contener aditivos tales como cargas, colorantes, pigmentos, agentes tixotrópicos, tensoactivos, agentes de control de la fluidez, estabilizantes, diluyentes que ayudan a procesar, activadores de la adhesión, flexibilizantes, agentes endurecedores, bloqueantes de la radiación UV, agentes fluorescentes y retardantes de la llama. De manera general, la cantidad de aditivos opcionales empleados en la composición de resina epoxi puede ser de 0 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, dependiendo 10 de la formulación final.

En la preparación de la mezcla o composición endurecida de la presente invención, los componentes se mezclan entre sí por medios conocidos en la técnica, en condiciones que formen una composición curable, preferiblemente en forma líquida. Se puede producir la composición de resina epoxi curable de la presente invención mezclando entre sí 15 todos los componentes de la composición en cualquier orden.

De manera alternativa, se puede producir la composición de resina curable de la presente invención preparando una primera composición que comprende el componente de resina epoxi y el copolímero de bloques; y una segunda composición que comprende el componente de agente de curado. Todos los demás componentes útiles en la preparación 20 de la composición de resina pueden estar presentes en la misma composición, o algunos pueden estar presentes en la primera composición, y algunos en la segunda composición. Después, la primera composición se mezcla con la segunda composición para formar la composición de resina curable. La mezcla de la composición de resina curable se cura después para producir un material termoendurecido de resina epoxi. Preferiblemente, la composición de resina curable está en la forma de una solución, en la que los componentes de la composición se disuelven en un disolvente. Dicha solución o barniz se usa para producir un artículo estratificado.

Como se ha mencionado anteriormente, se puede emplear un disolvente neutro en la mezcla para facilitar la mezcla homogénea del copolímero de bloques, la resina epoxi, el catalizador de curado y el agente de curado. El disolvente opcional preferido usado en la presente invención puede incluir, por ejemplo, acetona y metiletilcetona (MEK, en inglés). Además, también se pueden usar otras elecciones de disolvente, siempre y cuando el disolvente disuelva todos 30 los componentes.

Una realización de la fabricación de la resina modificada de la presente invención incluye incorporar el copolímero de bloques directamente en un reactor de avance de la resina epoxi durante la etapa de fabricación de la resina. En esta realización, la composición de la presente invención incluye, por ejemplo, el uso de una resina epoxi líquida tal como un éter diglicidílico de bisfenol A, un alcohol polihidroxilado tal como bisfenol-A y un copolímero de bloques tal como un copolímero de dibloques EO/BO.

Si el procesado de la resina epoxi incluye una etapa de avance, otro método de preparación de la resina modificada de la presente invención incluye añadir los copolímeros de bloques a los reaccionantes antes de la reacción de avance.

Todavía otro método alternativo de preparación de la resina modificada de la presente invención incluye incorporar el copolímero de bloques en el agente de curado empleado para curar la resina epoxi.

El copolímero de bloques se puede utilizar en concentraciones de 0,5 por ciento en peso a 10 por ciento en peso, basado en el contenido de sólidos formulado del sistema epoxi curado empleado en la aplicación estratificada, preferiblemente entre 2 por ciento en peso y 6 por ciento en peso. Se puede ajustar la concentración de copolímero de bloques de la resina para proporcionar la concentración deseada en la formulación final o se puede mantener a una concentración más elevada (mezcla maestra) y posteriormente ajustar a la baja con una resina sin modificar para la concentración final deseada.

50 El tiempo y la temperatura del proceso no son críticos, pero generalmente se pueden mezclar los componentes a una temperatura de 10°C a 60°C, preferiblemente de 20°C a 60°C y, más preferiblemente, de 25°C a 40°C, durante el período de tiempo suficiente para lograr una homogeneidad completa.

55 Se pueden someter a curado la mezcla de resina epoxi, agente de curado, copolímero de bloques, catalizador de curado y cualesquiera otros modificadores presentes en la composición de acuerdo con los típicos procesos llevados a la práctica en la industria. La temperatura de curado puede variar, generalmente, de 10°C a 200°C. Estos procesos incluyen curado a temperatura ambiente (por ejemplo, 20°C) para curados a elevada temperatura (por ejemplo, desde 100°C a 200°C) usando energía térmica, radiación o una combinación de fuentes de energía.

60 Como se sabe en general, el tiempo de curado puede variar generalmente desde segundos hasta varias horas, dependiendo del agente de curado y de los componentes en la composición de la resina. El tiempo de curado puede variar, generalmente, por ejemplo, de 30 minutos a 24 horas; preferiblemente de 1 hora a 4 horas. La composición curable se puede curar en una etapa o en etapas múltiples, o la composición curable se puede curar posteriormente 65 usando una temperatura o fuente de energía diferente después del ciclo inicial de curado.

Los copolímeros de bloques de poliéster de la presente invención que contienen una composición de resina epoxi curable pueden usarse para preparar materiales compuestos, hojas preimpregnadas o estratificados.

ES 2 337 598 T3

Generalmente, los estratificados eléctricos y otros materiales compuestos descritos aquí se fabrican a partir de un refuerzo fibroso y una resina matriz que contiene epoxi modificada con los copolímeros de bloques de la presente invención. Ejemplos de procesos adecuados pueden contener las siguientes etapas:

5 (1) Una formulación que contiene epoxi se aplica a o se impregna en un sustrato laminando, sumergiendo, rociando u otras técnicas conocidas y/o sus combinaciones. El sustrato es típicamente una malla de fibra tejida o no tejida que contiene, por ejemplo, fibras de vidrio o papel.

10 (2) El sustrato impregnado es “B-estadificado” por calentamiento a una temperatura suficiente para extraer el disolvente en la formulación epoxi y, opcionalmente, curar parcialmente la formulación epoxi, de manera que el sustrato impregnado puede ser fácilmente manipulado. La etapa de “B-estadificación” se realiza normalmente a una temperatura desde 90°C a 210°C y durante un tiempo desde 1 minuto a 15 minutos. El sustrato impregnado que resulta de la “B-estadificación” se denomina una “hoja preimpregnada”. La temperatura es más normalmente 100°C para materiales compuestos y 130°C a 200°C para estratificados eléctricos.

15 (3) Una o más láminas de hojas preimpregnadas se apilan o se tienden en capas alternantes con una o más láminas de un material conductor, tal como hilo de cobre, si se desea un estratificado eléctrico.

20 (4) Las láminas tendidas se prensan a altas temperatura y presión durante un tiempo suficiente para curar la resina y formar un estratificado. La temperatura de esta etapa de estratificación está normalmente entre 100°C y 230°C, y está lo más frecuentemente entre 165°C y 190°C. La etapa de estratificación puede realizarse también en dos o más etapas, tal como una primera etapa entre 100°C y 150°C y una segunda etapa entre 165°C y 190°C. La presión está normalmente entre 50 N/cm² y 500 N/cm². La etapa de estratificación se realiza normalmente durante un tiempo de desde 1 minuto a 200 minutos, y lo más frecuentemente durante 45 minutos a 90 minutos. La etapa de estratificación puede realizarse opcionalmente a temperaturas elevadas durante tiempos más cortos (tal como en los procesos de estratificación en continuo) o durante tiempos más largos a inferiores temperaturas (tales como en procesos de prensado de baja energía).

25 (5) Opcionalmente, el estratificado resultante, por ejemplo, un estratificado chapado de cobre, puede ser pos-tratado por calentamiento durante un tiempo a elevadas temperatura y presión ambiental. La temperatura de pos-tratamiento está normalmente entre 120°C y 250°C. El tiempo de pos-tratamiento está normalmente entre 30 minutos y 12 horas.

Los siguientes ejemplos de trabajo se proporcionan para ilustrar la invención y no deberían interpretarse como limitadores de su alcance. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso.

35 Algunas de las materias primas usadas en los Ejemplos fueron las siguientes:

Una resina novolaca de bisfenol epoxi (E-BPAN) con un PEE de alrededor de 215.

40 Una resina novolaca de epoxi funcional 3,6 (ENR) con un PEE de alrededor de 180 en acetona como disolvente (85 por ciento en sólidos).

Una resina epoxi bromada (BER) con un PEE de alrededor de 455 y un contenido en bromo de 50 por ciento.

45 DOWANOL®PMA es un disolvente acetato de monometiléter de propilenglicol, comercialmente disponible de The Dow Chemical Company.

DOWANOL®PM es un disolvente de monometiléter de propilenglicol, comercialmente disponible de The Dow Chemical Company. Acetona es un disolvente.

50 “PEO-PBO-PEO” se establece para el agente de endurecimiento de copolímero tribloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno).

55 “PEO-PBO” se establece para el agente de endurecimiento de copolímero dibloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno).

“PN” es una designación para un agente de curado fenólico (50 por ciento en sólidos en DOWANOL® PMA) con un peso equivalente de hidroxilos de 104.

60 “2MI” se establece para 2-metil-imidazol.

“Solución 2MI” se establece para catalizador 2-metil-imidazol (10 por ciento en sólidos en dimetilformamida (DMF)).

65 “DMF” se establece para dimetilformamida.

* Marca comercial registrada de The Dow Chemical Company

ES 2 337 598 T3

Ejemplo preparatorio A

Preparación del copolímero de dibloques de PEO-PBO

5 Parte A

Preparación de iniciador catalizado

En un recipiente de reacción de sistema cerrado se combinaron monometil éter de dietilenglicol (979,1 gramos; 8,16 moles) e hidróxido potásico (29,84 gramos; 85 por ciento en peso). La mezcla resultante se calentó a 110°C y se destiló en vacío para separar el agua (<500 ppm) formada en la reacción.

10 Parte B

15 *Preparación del polímero de óxido de butileno*

El iniciador catalizado (123,9 gramos; aproximadamente 1 mol de monometiléter de dietilenglicol) preparado en la parte A se calentó a 120°C. Se introdujo lentamente en el reactor óxido de butileno (BO) (5.355 gramos; 74,38 moles) de tal modo que la temperatura de la reacción se mantuvo a 120°C. Tras completar la adición de BO al reactor, 20 la mezcla se sometió a digestión hasta que no se apreciaba disminución de la presión en el interior del reactor. Una parte de la mezcla de reacción se retiró dejando 3.052 gramos de producto en el reactor. Se añadió lentamente más BO (1.585 gramos; 22,01 moles) a una velocidad que mantenía la temperatura de la reacción a 120°C. Tras completar la adición de BO al reactor, la mezcla se sometió de nuevo a digestión hasta nivelar la presión.

25 Parte C

Preparación de copolímero final de bloques de óxido de butileno-óxido de etileno

Se añadió lentamente óxido de etileno (EO) (1.830 gramos; 41,59 moles) al polímero de bloques de óxido de butileno (4.016 gramos) preparado en la parte B, de tal modo que la temperatura de la reacción se mantenía a 120°C. Cuando se completó la adición de EO al reactor, la mezcla se sometió a digestión hasta conseguir nivelar la presión. Después se añadió a la mezcla ácido acético glacial suficiente para llevar el pH de la mezcla a 6-7 (ASTM E70-90). A continuación el producto se transfirió, a través de una tubería de transferencia, a un recipiente de almacenamiento, al tiempo que se mantenía la temperatura del producto por encima de 50°C para evitar la solidificación del mismo en 35 la tubería de transferencia. El producto final, copolímero de bloques de PEO-PBO, tenía un peso molecular medio numérico de 5.397, determinado por valoración de los grupos finales OH del polímero (ASTM D 4274-94, Método D).

40 Ejemplo preparatorio B

Preparación de copolímero de tribloques de PEO-PBO-PEO

Con el fin de preparar el copolímero de tribloque PEO-PBO-PEO, en este ejemplo se empleó el procedimiento básico utilizado para preparar el copolímero de dibloque PEO-PBO del Ejemplo Preparatorio A anterior exceptuando las siguientes modificaciones. El producto final PEO-PBO-PEO contenía la siguiente relación en moles de iniciador/monómeros:

50 1 mol de propilenglicol/56 moles óxido de butileno/62 moles óxido de etileno

Parte A

Preparación de iniciador catalizado

55 Se empleó propilenglicol en lugar de DOWANOL PM. Además, se empleó una disolución acuosa de KOH (46 por ciento en peso de sólidos). Se añadió la disolución acuosa de KOH al reactor en una cantidad que proporcionara una concentración final de catalizador de 9 por ciento en peso. El agua no se separó del producto de la reacción.

60 Parte B

Preparación del polímero de óxido de butileno

El óxido de butileno se añadió en dos lotes. La cantidad de BO se ajustó para que un bloque intermedio de óxido de butileno tuviera un peso molecular medio numérico (M_n) de aproximadamente 1.000. Cuando se completó la digestión, se añadió al reactor más solución acuosa de KOH (46 por ciento en peso) para que la concentración final de catalizador fuera aproximadamente un uno por ciento en peso. Se retiró el agua del producto de reacción mediante vacío; después se añadió al reactor BO adicional para dar el polímero final de óxido de butileno. El polímero final de óxido de butileno tenía un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.500.

ES 2 337 598 T3

Parte C

Preparación del copolímero final de tribloques de PEO-PBO-PEO

5 Para obtener un producto líquido, se añadió al óxido de butileno preparado en la Parte B anterior una mezcla de óxido de etileno y óxido de butileno (80/20 por ciento en peso). La incorporación de una pequeña cantidad de óxido de butileno en esta etapa ayuda a romper la tendencia del PEO a cristalizar y formar un sólido. Se ajustó la cantidad de mezcla añadida para que el tribloque final tuviera un peso molecular medio numérico de aproximadamente 6.800
10 g/mol. La mezcla de reacción final se enfrió a 60°C y después se neutralizó por medio de un lecho de silicato de magnesio para dar el copolímero final de tribloques de PEO-PBO-PEO.

Ejemplos 1 y 2 y ejemplo comparativo A

15 Parte A

Preparación de solución epoxi endurecida

20 Una solución epoxi endurecida se preparó como sigue: solución ENR (85 por ciento de sólidos en acetona), BER, E-BPAN, DOWANOL*PMA, DOWANOL*PM, y acetona se mezclaron a temperatura ambiente (25°C) para formar una mezcla de resina epoxi. Después, un agente endurecedor, un PEO-PBO-PEO (Ejemplo 1) o un PEO-PBO (Ejemplo 2), se añadió a la mezcla de resinas. Una mezcla no tenía agente endurecedor y se usó como control (Ejemplo Comparativo A). Las cantidades de los materiales usados en este ejemplo se muestran en la Tabla siguiente.

25

30

TABLA 1

35	Solución de resina epoxi	Ejemplo comparativo A (control) (g)	Ejemplo 1 PEO-PBO-PEO (g)	Ejemplo 2 PEO-PBO-PEO (g)
40	Componentes			
	E-BPAN	826,2	763,5	763,6
	ENR	972,7	898,6	898,8
45	BER	1.258,4	1.259,8	1.258,4
	DOWANOL*PMA	321,8	431,4	433,6
50	DOWANOL*PM	95,7	129,1	128,9
	Acetona	329,9	459,0	463,6
	PEO-PBO-PEO		190,5	
55	PEO-PBO			190,54
60	Porcentaje de sólidos	66,94	64,7	64,7

65

ES 2 337 598 T3

Parte B

Preparación de Barniz de Estratificado Eléctrico

- 5 Se preparó una solución barniz mezclando los siguientes componentes en las cantidades indicadas en la Tabla 2 siguiente. La solución se mezcló durante una hora a temperatura ambiente.

10

TABLA 2

15	Solución Barniz	Ejemplo comparativo A (control)	Ejemplo 1 (PEO-PBO-PEO)	Ejemplo 2 (PEO-PBO)
20	Componentes			
25	Solución de Epoxi Endurecida (como se describe en la Parte A anterior)	3.684,0	4.090,0	4.099,0
30	PN (50 por ciento de sólidos en DOWANOL* PMA)	2.081,1	2.001,0	2.005,6
35	Solución de 2MI (10 por ciento de sólidos en DMF)	14,07	14,89	14,63
40	Acetona	497,0	510,0	500,0
45	Propiedades			
	Reactividad (segundos)	240	272	265

La Solución 2MI se preparó mezclando 2MI a un 10 por ciento de nivel de sólidos en DMF (dimetilformamida).

- 50 Para medir la reactividad de la solución de barniz resina resultante, una muestra de 10 g de la solución de la resina se colocó sobre la superficie de una placa calentada a 171°C. La medida de reactividad de la solución de resina se informa en la Tabla 2 como tiempo transcurrido en segundos requerido para la gelificación.

Parte C

Preparación de la Hoja Preimpregnada

- 55 Las Hojas Preimpregnadas se prepararon colocando las formulaciones de solución barniz preparadas en la Parte B anterior, en una cubeta y sumergiendo después una tela de fibra de vidrio (fibra de vidrio tejida de tipo 7628 con un acabado CS 718 comercialmente disponible de Hexcel Schwebel) en la solución. Los sustratos impregnados resultantes se pasaron después a través de un recipiente de tratamiento piloto vertical Litzler® (30 pies [914 cm] de espacio de estufa de aire caliente a 350°F [177°C] y una velocidad de banda de fibra de vidrio de 10 pies/minuto [305 cm/minuto]). El contenido de resina de cada hoja preimpregnada se midió pesando láminas cuadradas de 10 cm x 10 cm de tela de fibra de vidrio antes y después de la producción de la hoja preimpregnada, de acuerdo con el Método IPC-L-109B, IPC-TM-650:2.3.16 (disponible a través del Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, Lincolnwood, Illinois, EE.UU.). La diferencia en peso o el peso recogido de resina dividido por el peso de tela de fibra de vidrio es el tanto por ciento en peso del contenido de resina.

Parte D

Preparación de Estratificados

5 Ocho láminas de cada hoja preimpregnada preparada en la Parte C anterior fueron tendidas en capas alternantes con láminas de hilo de cobre (Gould Calidad 3) en las capas externas. Para formar un estratificado, la hoja preimpregnada multicapa tendida resultante se colocó entre dos chapas de acero inoxidable, se insertó en una Prensa Hidráulica PHI (Modelo SBR 233C) y se prensó utilizando el siguiente programa de prensa:

10 Rampa de Temperatura: 6°F/min (10,8°C/minuto) a 374 °F (190°C)

Tiempo de Retención: 90 minutos

15 Presión: 115 psi (8,0845 Kg/cm²)

15

20

TABLA 3

Procedimientos del Ensayo y Resultados del Ensayo

ENSAYO	Ejemplo comparativo A (control)	Ejemplo 1 (PEO-PBO-PEO)	Ejemplo 2 (PEO-PBO)
Estabilidad de la Hoja Preimpregnada ⁽¹⁾ [Pegajosidad, 40°C durante 5 días]	No pegajoso	No pegajoso	No pegajoso
Formación de Polvo ⁽²⁾ (tanto por ciento)	5	2,06	1,70
Aspecto de la Hoja Preimpregnada ⁽³⁾	Amarillo, uniforme	Amarillo Oscuro, extremadamente rugoso	Amarillo, ligera rugosidad
Tg ⁽⁴⁾ [°C, DMTA]	174	171	169
Td ⁽⁵⁾ [°C, pérdida de peso del 5 por ciento]	349,54	361,95	362,15
T260 ⁽⁶⁾ [minutos]	>90	>90	>90
HPCT ⁽⁷⁾ [tanto por ciento de Humedad Recogida después de 1 hora]	0,12 por ciento	0,17 por ciento	0,16 por ciento
G _{1c} ⁽⁸⁾	0,287	0,339	0,377

65

ES 2 337 598 T3

Notas de la Tabla 3

(1) Estabilidad de la Hoja de Preimpregnación: Dos hojas preimpregnadas curadas de 5 pulgadas x 5 pulgadas (12,7 cm x 12,7 cm) se apilan juntas y se colocan bajo una chapa de acero (aproximadamente 2 kg) y se dejan en una estufa a 40°C durante 5 días. Si las capas de hojas de preimpregnación se pegan entre sí después de este tiempo, las capas se clasifican como “pegajosa”. Si las capas no se pegan entre sí después de este tiempo, las capas se clasifican como “no pegajosa”.

(2) Formación de Polvo: Una pieza de hoja de preimpregnación de 5 pulgadas x 5 pulgadas (12,7 cm x 12,7 cm) se pesa y después se corta en tiras de 0,5 pulgadas y las tiras se pesan. La diferencia en peso se usa para calcular el tanto por ciento (porcentaje) de formación de polvo.

(3) Aspecto de la Hoja Preimpregnada: Se realiza una descripción visual de la superficie y el color de la hoja preimpregnada.

(4) La Temperatura de transición vítrea-Tg se mide mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) de acuerdo con ASTM D-4065.

(5) La descomposición térmica Td se mide mediante análisis termogravimétrico (TGA Modelo 2950) - temperatura a la que se pierde el 5 por ciento en peso.

(6) El tiempo de desestratificación T260 se mide mediante análisis termomecánico (TMA).

(7) “HPCT” se establece para un Ensayo en Horno de Cocción a Alta Presión. En el HPCT se expone un estratificado a vapor saturado a 15 psi (1,0545 kg/cm²) durante 1 hora y después se pesa. La diferencia de peso antes y después de exponer a humedad se usa para calcular el tanto por ciento de recogida de humedad.

(8) El ensayo de tenacidad a la fractura - G_{lc} se realiza en un estratificado de 16 pliegues de acuerdo con ASTM D5528.

30

Los mayores valores de G_{lc} combinados con los valores Tg, Td y T-260 prácticamente sin cambiar, como se muestra en la Tabla 3 anterior, demuestra que la resina de los Ejemplos 1 y 2 fue endurecida efectivamente y las propiedades térmicas no se sacrificaron. Los resultados de estos Ejemplos también indican que los agentes de endurecido endurecían verdaderamente el estratificado y no actuaban simplemente como un plastificante.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición barniz de resina epoxi estratificada curable que comprende

5 (a) una resina epoxi;

(b) un copolímero de bloques anfifílico que contiene al menos un segmento del bloque miscible con la resina epoxi y al menos un segmento del bloque inmiscible con la resina epoxi; en donde el segmento del bloque inmiscible comprende al menos una estructura de poliéter; de tal modo que cuando la composición de resina epoxi se cura, la tenacidad de la composición de resina epoxi estratificada curada resultante se incremente.

10 (c) un agente de curado; y

15 (d) un catalizador de curado.

20 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques anfifílico es un copolímero anfifílico de bloques de poliéter que contiene al menos un segmento del bloque inmiscible de resina epoxi; en donde el segmento del bloque inmiscible comprende al menos una estructura de poliéter, a condición de que la estructura de poliéter de dicho segmento del bloque inmiscible contenga al menos una o más unidades monómeras de óxido de alquileno que tengan al menos cuatro átomos de carbono.

25 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques anfifílico es un copolímero anfifílico de bloques de poliéter que contiene al menos un segmento del bloque miscible con la resina epoxi y al menos un segmento del bloque inmiscible con la resina epoxi; en donde el segmento del bloque miscible comprende al menos una estructura de poliéter.

30 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero anfifílico de bloques se selecciona del grupo que consiste en un dibloque, un tribloque lineal, un tetrablock lineal, una estructura multibloques de orden superior, una estructura de bloques ramificada o una estructura de bloques en forma de estrella.

35 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el segmento del bloque miscible contiene un bloque de polí(óxido de etileno), un bloque de óxido de propileno, o un bloque de polí(óxido de etileno-co-óxido de propileno); y el segmento del bloque inmiscible contiene un bloque de polí(óxido de butileno), un bloque de polí(óxido de hexileno) o un bloque de polí(óxido de dodecileno).

40 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el al menos uno de los segmentos miscibles del copolímero de bloques anfifílico es un polí(óxido de etileno); y al menos uno de los segmentos inmiscibles del copolímero de bloques anfifílico es un polí(óxido de butileno).

45 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques anfifílico es polí(óxido de etileno)-b-polí(óxido de butileno) o polí(óxido de etileno)-b-polí(óxido de butileno)-b-polí(óxido de etileno).

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques anfifílico tiene un peso molecular de 1.000 a 30.000.

9. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación de los segmentos miscibles del copolímero de bloques anfifílico a los segmentos inmiscibles del copolímero de bloques anfifílico es de 10:1 a 1:10.

50 10. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques anfifílico está presente en una cantidad de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

55 11. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi se selecciona del grupo que consiste en polí(éteres de glicidilo) de alcoholes polihidroxilados, polí(éteres de glicidilo) de fenoles polihidroxilados, poliglicidilaminas, poliglicidilamidas, poliglicidilimidas, poliglicidilhidantoínas, tioéteres de poliglicidilo, ácidos grasos o aceites secantes epoxidados, poliolefinas epoxidadas, ésteres de ácidos diinsaturados epoxidados, poliésteres insaturados epoxidados, y mezclas de los mismos.

60 12. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi es un polí(éter de glicidilo) de un alcohol polihidroxilado o de un polí(éter de glicidilo) de un fenol polihidroxilado.

13. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi se selecciona del grupo que consiste en carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexilo; 1,2-epoxi-4-vinilciclohexano; éster del ácido bis(7-oxabiciclo[4.1.0]hept-3-ilmetilhexanodioico; éster metílico del carboxilato de 3,4-epoxiciclohexano; y mezclas de los mismos.

65 14. La composición de la reivindicación 1, que incluye un homopolímero de composición idéntica al segmento del bloque inmiscible con epoxi.

ES 2 337 598 T3

15. La composición de la reivindicación 1, que incluye un homopolímero de composición idéntica al segmento del bloque miscible con epoxi.
- 5 16. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi tiene un peso equivalente de epóxido de 150 a 3.000.
- 10 17. La composición de la reivindicación 1, con propiedades retardantes de la llama.
18. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi es una resina epoxi bromada.
19. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi es una resina epoxi que contiene el elemento fósforo.
- 15 20. Un procedimiento para preparar una composición de resina epoxi estratificada curable, que comprende mezclar
- (a) una resina epoxi;
- (b) un copolímero de bloques anfifílico que contiene al menos un segmento del bloque miscible con la resina epoxi y al menos un segmento del bloque inmiscible con la resina epoxi; en donde el segmento del bloque inmiscible comprende al menos una estructura de poliéster, a condición de que la estructura de poliéster de dicho segmento del bloque inmiscible contiene al menos una o más unidades monoméricas de óxido de alquíleno que tienen al menos cuatro átomos de carbono; de tal modo que cuando la composición de resina epoxi se cura, la tenacidad de la composición de resina epoxi curada resultante se incrementa.
- 25 (c) un agente de curado; y
- (d) un catalizador de curado.
- 30 21. Un procedimiento para preparar un estratificado curado que comprende:
- (I) impregnar un sustrato reforzante con una composición estratificada curable preparada de acuerdo con el proceso de la reivindicación 20;
- 35 (II) calentar el sustrato impregnado con la composición a una temperatura suficiente para curar la composición del estratificado.
- 40 22. El proceso de la reivindicación 21 en el que el sustrato reforzante es una tela de fibras de vidrio tejida.
23. Un estratificado obtenido mediante el proceso de la reivindicación 21.
- 45 24. Una hoja de preimpregnación fabricada por impregnación de un sustrato reforzante con una composición estratificada curable preparada de acuerdo con el proceso de la reivindicación 20.
25. Un estratificado obtenido de la composición curable de la reivindicación 1.

50

55

60

65