



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 256**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/24** (2006.01)

**C08G 59/38** (2006.01)

**C08G 59/42** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**H01L 23/29** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01115671 .8**

86 Fecha de presentación : **04.07.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1174456**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

54 Título: **Compuesto de encapsulamiento de alta Tg.**

30 Prioridad: **20.07.2000 US 620170**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es: **National Starch and Chemical  
Investment Holding Corporation  
Concord Plaza - Talley 2  
3411 Silverside Road  
Wilmington, Delaware 19803-7663, US**

72 Inventor/es: **Ruyters, Michel;  
Carpenter, Neil y  
Schultz, Roseann**

74 Agente: **García Peiró, Ana Adela**

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

Compuesto de encapsulamiento de alta Tg.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a compuestos a base de epoxi, capaces de resistir altas temperaturas de servicio, y adecuados para su uso en compuestos encapsuladores o de revestido.

10 **Antecedentes de la invención**

Se utilizan muchos dispositivos electrónicos en aplicaciones en las que las temperaturas de servicio son de hasta 180°C, tal como en aplicaciones automovilísticas bajo el capó. Estos dispositivos electrónicos están encapsulados o revestidos en materiales orgánicos que deben ser capaces de resistir estas temperaturas. Además, los materiales deben tener un bajo coeficiente de expansión térmica (CTE), puesto que la temperatura impuesta al dispositivo fluctúa entre las temperaturas ambientales externas hasta las altas temperaturas de servicio. El sometimiento térmico cíclico repetido a tales temperaturas variables, podría ser causa de fallos en el dispositivo si el CTE no es suficientemente bajo.

Los compuestos más favorables para estos usos son los compuestos epoxi. Típicamente, es posible conseguir un bajo CTE con la adición de rellenos a la composición de encapsulado o de revestido. Sin embargo, las formulaciones epoxi clásicas utilizan resinas multifuncionales sólidas o altamente viscosas con el fin de obtener una alta Tg, y estos compuestos no tienen una viscosidad suficientemente baja como para permitir la adición de relleno suficiente como para conseguir un CTE tan bajo como el que se necesita para aplicaciones bajo el capó. Se pueden añadir diluyentes a la composición para rebajar la viscosidad, pero esto impide, a la vez, que se alcancen valores altos de Tg.

De este modo, existe la necesidad de composiciones líquidas de encapsular o revestir, que permitan la adición de un alto volumen de relleno sin la adición de diluyente, y sin la pérdida de valores de Tg altos.

**Sumario de la invención**

Esta invención consiste en una composición líquida de revestir a base de epoxi, que tiene una temperatura de transición vítrea igual o mayor de 200°C, un coeficiente de expansión térmica lineal igual o inferior a  $25 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ , y una viscosidad comprendida en la gama de 25 a 40 Pa.s. La composición epoxi comprende una epoxi ciclo-alifática, presente en una cantidad de 50 a 80 partes en peso; una epoxi aromática multifuncional (que tiene más de dos grupos epoxi por molécula), presente en una cantidad de 20 a 50 partes en peso; un anhídrido líquido, presente en una cantidad de 80 a 150 partes en peso; un acelerador latente básico, presente en una cantidad de 1 a 5 partes en peso; y un relleno, presente en una cantidad de 100 a 500 partes en peso. Cada una de dichas epoxi cicloalifática o epoxi aromática multifuncionales, será líquida, de modo que la composición rellena tendrá una viscosidad comprendida en la gama establecida en lo que antecede. La relación equivalente de anhídrido a epoxi estará en la gama de 0,8 - 1,2.

Las resinas epoxi cicloalifáticas que pueden ser utilizadas en la composición de revestimiento, incluyen el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano (Union Carbide, ERL-4221), (Ciba-Geigy, CY-179) (ambos líquidos); el adipato bis(3,4-epoxiciclohexilmetil) (Union Carbide, ERL-4299)(líquido); y el 1,2-epoxi-4-(2-oxiranil)-ciclohexano con 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol (Daicel Chemical Industries, EHPE 3180) (sólido).

Las resinas epoxi aromáticas multifuncionales que son adecuadas para su uso en la composición de revestimiento incluyen, aunque sin limitación, las resinas multifuncionales bis-F-epoxi (tales como la vendida por Dainippon Ink & Chemical como Epiclon 830S) (líquida); la 2,6-(2,3-epoxipropil) fenilglicidil éter (propiedad de National Starch and Chemical) (líquida); las resinas de poliglicil éteres de fenol-formaldehído novolac (tal como la vendida por CVC Chemicals como Epalloy 8240); la tetraglicidil 4,4'-diamino difenil metano (Ciba Specialty Polimers, MY-720); los productos de condensación de 1,2-epoxi 4 (2-oxiranil)-ciclohexano con 2,2-bis(hidroxi metil)-1-butanol (Daicel Chemical Industries, EHPE 3180) (sólida).

Los anhídridos usuales incluyen los polianhídridos cicloalifáticos líquidos o mezclas de los mismos, tal como el anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA), el anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA), y el anhídrido metil-endo-metileno tetrahidroftálico (NMA).

Los aceleradores adecuados incluyen los imidazoles, y los productos de reacción del éter diglicidil de bisfenol A con poliaminas (Ajimimoto, MY24) o con imidazoles (Ajimimoto, PN-23).

Los rellenos adecuados pueden ser térmica o eléctricamente conductores o no conductores. Los ejemplos de rellenos conductores incluyen el negro de carbono, el grafito, el oro, la plata, el cobre, el platino, el paladio, el níquel, el aluminio, el carburo de silicio, el nitruro de boro, el diamante y la alúmina. Ejemplos de rellenos no conductores incluyen partículas de vermiculita, mica, wolastonita, carbonato de calcio, titanio, arena, vidrio, sílice fundida, sílice ahumada, sulfato de bario, y polímeros de etileno halogenados, tales como el tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, e hidratos de aluminio y magnesio.

## Ejemplos

En estos ejemplos, se prepararon formulaciones de muestra y se evaluaron en cuanto a Tg (temperatura de transición vítrea) y perfil de curado. Las formulaciones fueron preparadas mezclando los ingredientes a temperatura ambiente en un disolventador mezclador en vacío de alta velocidad, y desgasificando a continuación la mezcla. Los componentes de las formulaciones se encuentran recogidos en las tablas que siguen con los respectivos valores de Tg, y el tiempo y la temperatura de curado.

### Ejemplo 1

Las formulaciones de este ejemplo contenían una epoxi cicloalifática, el carboxilato de 3,4-epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexano, disponible en Union Carbide bajo la marca comercial ERL-4221 (identificada en las tablas como ERL-4221), y epoxi aromática multifuncional. La epoxi aromática era, o bien una bis-F-epoxi de baja viscosidad disponible en Dainippon Ink & Chemical bajo la marca comercial Epiclon 830S (identificada en la tabla como 830S), o bien una epoxi aromática multifuncional o registrada de National Starch and Chemical Company (identificada en la tabla como R-1). Las estructuras de estas epoxis se proporcionan en lo que sigue.

Las formulaciones también contenían un agente de curación de anhídrido ácido, el anhídrido de metilhexahidrof-tálico (identificado en la tabla como MHHPA), y como acelerador un aducto de amina disponible comercialmente en Ajinomoto como MY-24 (identificado en la tabla como MY-24).

Las cantidades con que intervienen los componentes en la formulación, se proporcionan en partes en la Tabla 1.

TABLA 1

ID de la muestra	A	B	C	D	E	F	G
ERL-4221 cicloalif.	75	75	75	75	75	75	75
epoxi 830-S multifunc.	25	25	25	-	-	-	-
epoxi R-1 multifunc.	-	-	-	25	25	25	25
anhídrido MHHPA	72	90	117	91	114	136	151
acelerador MY-24	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
relación anhídrido/epoxi	0,6	0	1,0	0,65	0,8	1,0	1,2
Tg curación: horas/°C	111 1/150	149 1/150	151 1/150	125 2/120	130 2/120	125 2/120	-
Tg curación: horas/°C	115 1/150 + 4/180	151 1/150 + 4/180	174 1/150 + 4/180	146 2/120 + 12/200	185 2/120 + 12/200	215-220 2/120 + 12/200	200-220 2/120 + 12/200

Estos datos muestran que la introducción de una epoxi aromática multifuncional (R-1) puede incrementar la Tg en 30 a 40°C.

### Ejemplo 2

Las formulaciones de este ejemplo contenían solamente epoxis aromáticas y epoxi no cicloalifática. Las epoxis aromáticas utilizadas fueron Epalloy 8240, una novolac de ortocresol epoxidizada de baja viscosidad con una funcionalidad de 2,8, vendida por CVC Chemicals (identificada en la tabla como 8240); 4,4'-diamino-difenil metano, una resina tetrafuncional vendida por Ciba Specialty Polimers como My-720 (identificada en la tabla como TGDDM); y una epoxi aromática trifuncional registrada de National Starch and Chemical Company (identificada en la tabla como R-1). Las estructuras de estas epoxis se proporcionan en lo que sigue.

## ES 2 269 256 T3

Alguna de las formulaciones contenía anhídrido metilhexahidroftálico (identificado en la tabla como MHHPA) como agente de curado; otras contenían 4,4'-diaminodifenil-sulfona (identificada en la tabla como DADPS). La DADPS es un sólido y debe ser añadida en cantidades realmente altas, incrementando con ello la viscosidad global. La R-1 (una epoxi registrada de National Starch and Chemical) y el trimetilol propano triglicidil éter (vendido por Shell como Heloxy Modifier 48, identificado en la tabla como R-101), ambos epoxis trifuncionales, fueron utilizados como diluyentes reactivos.

Las formulaciones también contenían, como acelerador, un aducto de amina disponible comercialmente en Ajinomoto como MY-24 (identificada en la tabla como MY-24).

Las cantidades de los componentes que intervienen en la formulación se proporcionan como partes en peso en la Tabla 2.

TABLA 2

ID de la muestra	H	I	J	K	L	M	N
8240	75	75		100	80	80	80
TGDDM			100				
R-1	25	25				20	50
R-101					20		
anhídrido MHHPA	96	120	134				
My-24	1,0	1,0					
DADPS				35	37	40	52
relación anhídrido/epoxi	0,8	1,0	1,0				
Tg	132	161	235-240	148	173	209	240
curación: horas/°C	2/120 + 12/200	2/120 + 12/200	1/120 + 2/200	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200

Estos datos muestran que es posible obtener una Tg de 240°C con TGDDM con un agente de curación anhídrido, y con otras resinas epoxi aromáticas multifuncionales y DADPS como agente de curación; en ambos casos, sin embargo, la viscosidad es demasiado alta para su uso como compuesto de revestimiento.

### Ejemplo 3

La formulación de muestra F del Ejemplo 1, fue rellenada con wolastonita de NYCO, de la marca comercial Nyad 400 (identificada en la tabla como Nyad 400) para proporcionar la formulación de muestra O. Según se muestra mediante los datos de la Tabla 3, la adición del relleno no cambió la Tg, y ventajosamente dio como resultado un descenso del coeficiente de expansión térmica de 67 a  $28-33 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ . Los componentes de las formulaciones se proporcionan en partes en peso.

# ES 2 269 256 T3

TABLA 3-a

5	ID de la muestra	F	O
	ERL-4221	75	75
	R-1	25	
10	MHHPA	136	136
	MY-24	1	1
15	Nyad 400	0	320
	Tg	215-220	216-227
20	curación: horas/°C	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200
25	CTE $10^{-6}K^{-1}$	66-67	26-33

A continuación se exponen las propiedades físicas de la Formulación O:

TABLA 3-b

*Cambio de viscosidad (medido a 25°C)*

40	Tiempo de almacenamiento	Almacenado a 25 °C (Pa.s)	Almacenado a 6 °C (Pa.s)
	0	14,8	14,8
45	4	14,5	12,2
	7	15,7	11,5
	11	26,1	13,4
50	19	46,9	14,8
	25	96,3	17,3

TABLA 3-c

*Absorción de Agua*

60	24 h / 25 °C	1 h / 100 °C
65	+0,08 %	+0,05 %

## ES 2 269 256 T3

TABLA 3-d

Constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ) & Factor de Disipación ( $\tan \delta$ )

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

TABLA 3-e

Resistividad Superficial ( $\rho_s$ ):  $1,9 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$   
 Contracción de curado: -1,5%  
 Conductividad térmica: 0,48 W/mK

### Ejemplo 4

Todas las formulaciones de este ejemplo fueron preparadas según se indica al comienzo de la sección de Ejemplos de esta descripción, con la excepción de la formulación T, en la que la EHPE 3150 se disolvió en ERL-4221 a una temperatura de 80°C, con un enfriamiento posterior a temperatura ambiente con anterioridad a la adición del resto de los componentes de la formulación.

En la tabla, EHPE 3150 identifica un producto de condensación de 1,2-epoxi-4-(2-oxirani)-ciclohexano con 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol. Bis-F identifica una resina epoxi bis-F fenol; NMA identifica anhídrido metil-endometileno tetrahidroftálico (anhídrido metil nadico); y el resto de los componentes son según se han identificado en los ejemplos anteriores.

TABLA 4-a

ID de la muestra	P	Q	R	S	T
R91	75	75	75	75	75
BisP	25				
EHPE 3150			25		25
RAS1		25		25	
MHHPA	151	136	113		
NMA				132	121
MY-24	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
relación anhídrido/epoxi	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0
Curación: horas/°C	1/150 + 12/200	2/120 + 12/200	2/120 + 12/200	1/150 + 12/200	1/150 + 12/200
Tg	174	215-220	225	233	237

Las formulaciones y los valores de Tg para estas formulaciones ilustran el hecho de que sustituyendo la resina bifuncional Bis-F por una resina multifuncional tal como R-1 o EHPE 3150, es posible incrementar la Tg al menos en 40°C.

## ES 2 269 256 T3

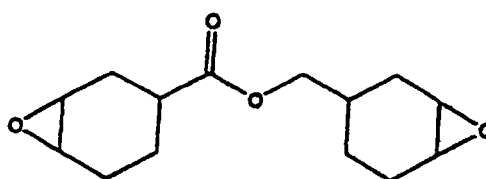
Las formulaciones S y T de muestra de la Tabla 4-a fueron rellenadas con wolastonita (silicato de calcio) y sílice, respectivamente, y re-designadas como Muestras U y V. Los rellenos fueron añadidos mediante un disolvedor mezclador de vacío de alta velocidad. Las formulaciones, las Tgs, los perfiles de curación, la CTE, y la viscosidad, se han reunido en la Tabla 4-b.

TABLA 4-b

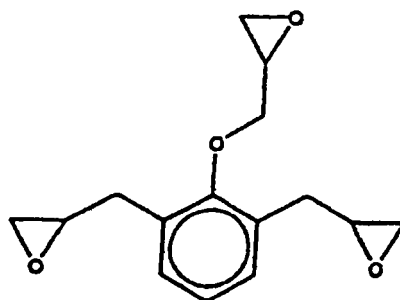
ID de la muestra	U	V
Muestra S	100	
Muestra T		100
wolastonita	57	
sílice		57
Curación: horas/°C	2/120 + 12/200	1/150 + 12/200
Tg	222	233
CTE	34	45
Viscosidad (Pa.s) inicial	24	18
tras 6 °C durante 97 días	31	25

Los datos muestran que es posible preparar un compuesto de revestimiento de una pieza, de baja viscosidad, que muestre buena estabilidad al almacenamiento a 6°C.

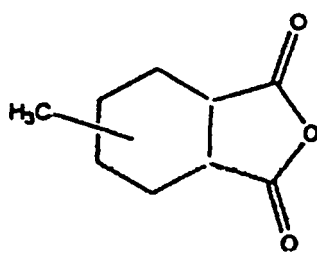
### Estructuras de compuestos



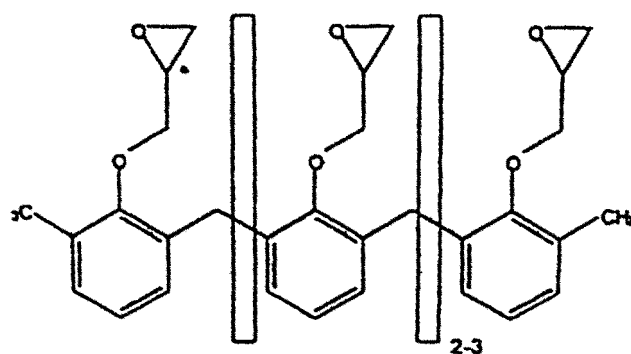
ERL-4221



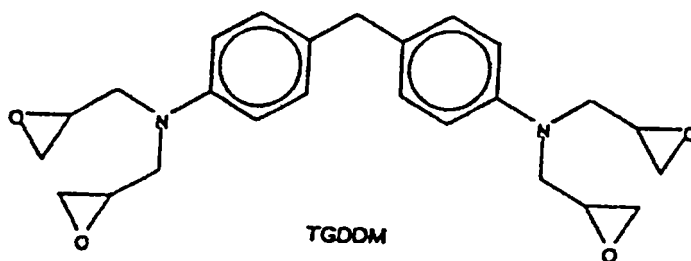
R-1



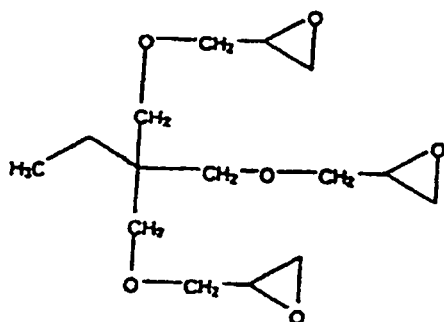
MHPA



Epalloy 8240



TGDDM



R-101



## REIVINDICACIONES

1. Una composición de encapsulamiento o de revestimiento, que comprende:

(a) una epoxi ciclo-alifática, presente en una cantidad de 50 a 80 partes en peso;

(b) una epoxi aromática multifuncional que tiene más de dos grupos epoxi por molécula, presente en una cantidad de 20 a 50 partes en peso;

(c) un anhídrido líquido, presente en una cantidad de 80 a 150 partes en peso;

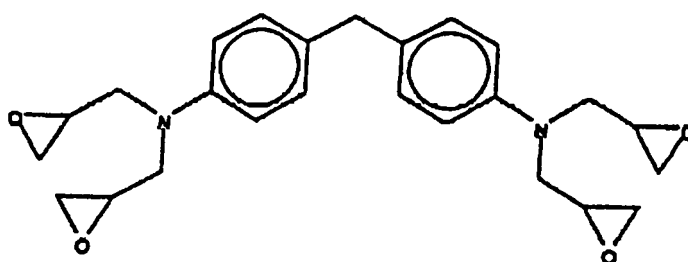
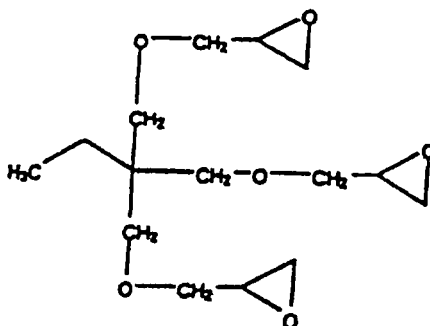
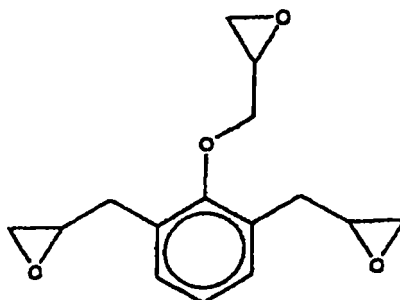
(d) un acelerador latente básico, presente en una cantidad de 1 a 5 partes en peso, y

(e) un relleno, presente en una cantidad de 100 a 500 partes en peso,

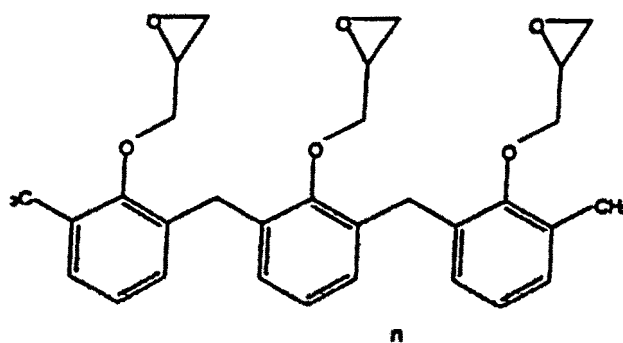
que se **caracteriza** porque, o bien la epoxi cicloalifática o bien la epoxi aromática multifuncional será un líquido, la composición rellenada tendrá una viscosidad comprendida en la gama de 25 a 40 Pa.s, un coeficiente de expansión térmica lineal igual a, o menor que,  $25 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ , una temperatura de transición vítrea de 200°C o mayor, y una relación de anhídrido respecto a equivalentes epoxi comprendida en la gama de 0,8 - 1,2.

2. La composición de encapsulamiento o de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la epoxi cicloalifática es carbonato de 3,4-epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexano.

3. La composición de encapsulamiento o de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la epoxi aromática multifuncional se elige en el grupo de epoxis que tienen las siguientes estructuras:



y



5

10

15 en las que n es 2-3.

4. La composición de encapsulamiento o de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el anhídrido es anhídrido metilhexahidroftálico o anhídrido metil-endometileno tetrahidroftálico.

20 5. La composición de encapsulamiento o de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el relleno se elige en el grupo consistente en negro de carbono, grafito, oro, plata, cobre, platino, paladio, níquel, aluminio, carburo de silicio, nitrato de boro, diamante, alúmina, vermiculita, mica, wolastonita, carbonato de calcio, titanio, arena, vidrio, sílice fundida, sílice ahumada, sulfato de bario, tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y cloruro de vinilo.

25 6. La composición de encapsulamiento o de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el relleno es wolastonita.

30

35

40

45

50

55

60

65