



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 324**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/65 (2006.01)

C08G 18/83 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08L 75/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04766414 .9**

96 Fecha de presentación : **04.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1651695**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Poliuretanos fotorreticulables.**

30 Prioridad: **07.08.2003 CH 1363/03**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

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

72 Inventor/es: **Sailer, Bernhard;
Schoenenberger, Catherine y
Zelenko, Otilie**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

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

Poliuretanos fotorreticulables.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de máscaras de soldadura sobre un circuito impreso; a poliuretanos lineales con dioles seleccionados; a aquellos poliuretanos en los que algunos o todos los grupos carboxilo se han esterificado con epóxido o alcohol etilénicamente insaturado; a composiciones fotocurables y opcionalmente de manera adicional curables térmicamente que contienen estos poliuretanos; y a materiales recubiertos con la composición curada y opcionalmente estructurada.

10 El documento US-4 794 133 describe poliuretanos terminados con acrilato polimerizables (curables) con radiación UV y obtenidos a partir de diisocianatos y dioles, para recubrir fibras ópticas.

15 El documento EP-0 414 102 A2 describe diisocianatos de isoforona modificados, de cuyos grupos isocianato uno contiene un grupo dihidroxietilamino como componente de diol y de cuyos grupos isocianato el otro contiene un grupo etilénicamente insaturado covalentemente unido a través de un grupo puente. Estos monómeros se usan para la preparación de elastómeros de poliuretano, con los que, entre otros, pueden recubrirse superficies y luego polimerizarse bajo la acción de radiación.

20 El documento WO 01/25306 describe poliuretanos lineales, polimerizables por radiación, obtenidos a partir de diisocianatos alifáticos, dioles alifáticos y compuestos monofuncionales olefinicamente insaturados, poliuretanos que tienen grupos olefinicos terminales y se usan como materiales de recubrimiento en polvo.

25 Poliuretanos lineales, polimerizables (curables) por radiación, que contienen grupos etilénicamente insaturados se han propuesto ya para el recubrimiento de superficies, véase el documento EP-0 048 913 A1. Los poliuretanos se preparan a partir de dioles, diisocianatos y un producto de reacción de bisfenoles o ácidos alquilendicarboxílicos y (met)acrilatos de glicidilo. Los polímeros no contienen ningún grupo carboxilo y por tanto no pueden revelarse con sistemas básicos acuosos para dar una superficie estructurada tras la polimerización bajo una fotomáscara. Con el fin de evitar esta desventaja, los copolímeros se formulan para dar composiciones de recubrimiento que contienen un copolímero con grupos carboxilo covalentemente unidos. Los productos de reacción se usan para la preparación, que es complicada en cuanto a las exigencias técnicas del procedimiento y con frecuencia conduce a resultados no reproducibles.

35 En el documento EP-0 480 251 A1 se describen composiciones de recubrimiento polimerizables por radiación que comprenden poliuretanos sensibles a la radiación. Los poliuretanos se preparan a partir de dioles, diisocianatos y un producto de reacción de ácido (met)acrílico y polioles o bisepóxidos, tales como, por ejemplo, diglicidil éteres de bisfenoles, y se dispersan junto con otros prepolímeros etilénicamente insaturados en agua. Estas composiciones de recubrimiento se aplican sobre toda la superficie y no pueden revelarse con sistemas básicos acuosos para dar una superficie estructurada.

40 El documento WO 021094904 A1 describe poliuretanos lineales que consisten en un producto de reacción de un bisepóxido con un ácido carboxílico olefinicamente insaturado como componente de diol, un ácido carboxílico que tiene dos grupos hidroxilo como componente de diol adicional y opcionalmente otros dioles. Se usan para recubrir y opcionalmente estructurar superficies y pueden revelarse con medios alcalinos acuosos. Una desventaja de estos sistemas es la preparación previa del componente de diol insaturado.

50 El documento US-4.877.711 da a conocer una composición sensible a la luz que comprende una mezcla de una resina de poliuretano que tienen un enlace insaturado carbono-carbono y un grupo carboxilo, un monómero que tiene al menos un grupo polimerizable, etilénicamente insaturado, un iniciador de la fotopolimerización y/o un sensibilizador y un compuesto de diazonio, en la que la resina de poliuretano tiene un esqueleto básico de un producto de reacción de un compuesto de diisocianato con un compuesto de diol que tiene un grupo carboxilo y en la que el enlace insaturado carbono-carbono se introduce en la resina de poliuretano:

- 55 a) haciendo reaccionar una parte de los grupos carboxilo del compuesto de diol con un compuesto de halógeno o compuesto epoxídico que tiene un enlace insaturado carbono-carbono en presencia de una base, o
- b) usando un compuesto de diol que tiene un enlace insaturado carbono-carbono junto con el compuesto de diol que tiene un grupo carboxilo y el producto de reacción de dicho compuesto de diisocianato y dicho compuesto de diol no contiene un grupo isocianato.

60 El documento US-6.417.243 B1 da a conocer composiciones de recubrimiento que comprenden monómeros, oligómeros o polímeros que tienen bloques de poliéster, bloques de poliuretano o estructuras principales que comprenden hidrocarburo de un ácido mono- o policarboxílico y productos de adición de un ácido policarboxílico y de un diepóxido ciclo-alifático.

65 El documento US-A-4 877 711 describe poliuretanos lineales que comprenden residuos de un diisocianato, un grupo carboxílico que contiene diol y opcionalmente un diol tal como etilenglicol o polietilenglicol, mediante lo cual se hace reaccionar una parte de los grupos carboxílicos con un compuesto de epóxido que comprende un enlace insaturado

carbono-carbono. Los poliuretanos se usan en composiciones de recubrimiento fotosensibles para la producción de placas de impresión.

No se conocen poliuretanos que sean polimerizables tanto bajo la acción de radiación actínica como térmicamente y en los que los grupos olefinicos sensibles a la radiación o polimerizables térmicamente, se introduzcan en cadenas laterales tras la polimerización de los componentes de poliuretano, que tengan una alta sensibilidad a la radiación para la rápida polimerización o, en presencia de iniciadores de radicales libres, también sensibilidad térmica y adicionalmente sean solubles en medios alcalinos acuosos. Además, no se conocen copolímeros de bloque que tengan tales bloques de poliuretano. Una estrategia de síntesis de este tipo y tales copolímeros de bloque son, sin embargo, extremadamente deseables puesto que, tras su preparación, los poliuretanos pueden ajustarse específicamente con respecto a la acidez y el contenido de grupos olefinicos y adaptarse a los requisitos respectivos de las aplicaciones. Además, se obtiene un bloque estructural funcional o fácilmente funcionalizado para un sistema modular con otros polímeros funcionales, bloque estructural por medio del que las propiedades del mismo pueden adaptarse en una variedad de modos al procesamiento y las propiedades mecánicas y físicas deseadas de los productos finales.

Una primera realización de la invención es un poliuretano reticulable lineal obtenido a partir de monómeros que comprenden

a) al menos un diisocianato que tiene de 2 a 30 átomos de carbono,

b) al menos un diol alifático o cicloalifático que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, a cuya cadena carbonada está covalentemente unido al menos un grupo carboxilo, y algunos o todos de dichos grupos carboxilo se han esterificado con un alcohol C₃-C₈ olefinicamente insaturado o con el éster glicídico de un ácido carboxílico C₃-C₈ olefinicamente insaturado; y

conteniendo el poliuretano adicionalmente radicales de al menos un diol alifático, cicloalifático o cicloalifático-alifático, de al menos un oxa-alquilenglicol oligomérico o polimérico, de un poliesterdiol, policarbonatodiol, polilactonadiol o de un diol a base de polibutadieno o poliisopreno.

Los diisocianatos pueden ser diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos que contienen preferiblemente de 2 a 20 y particularmente de manera preferible de 2 a 16 átomos de carbono. Los isocianatos pueden estar no sustituidos o, por ejemplo, sustituidos con alquilo C₁-C₄ o alcoxilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, metoxilo y etoxilo.

Los radicales de los diisocianatos del componente a) pueden corresponder, por ejemplo, a la fórmula I



en la que

R₁ es alquileo C₂-C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente alquileo C₂-C₁₆ y particularmente de manera preferible alquileo C₂-C₁₂; cicloalquileo C₃-C₁₂, preferiblemente cicloalquileo C₄-C₈ y particularmente de manera preferible cicloalquileo C₅-C₆; alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo C₃-C₁₂ y preferiblemente alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo C₅-C₆; alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo(C₃-C₁₂)-alquileo C₂-C₄ y preferiblemente alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo(C₅-C₆)-alquileo C₂-C₄; bis-cicloalquileo C₄-C₈ y preferiblemente bis-cicloalquileo C₅-C₆, arileno C₆-C₁₄, preferiblemente arileno C₈-C₁₀; -C₆H₄-X₁-C₆H₄-; alquileo (C₂-C₄)-C₆H₄- o alquileo (C₂-C₄)-C₆H₄-alquileo C₂-C₄-; y X₁ es un enlace directo, alquileo C₁-C₄, alquilideno C₂-C₆, -O-, -S-, -C(O)-, -CO₂-, -S(O)- o -SO₂-.

Los diisocianatos se conocen ampliamente en la química de los poliuretanos. Algunos ejemplos preferidos son diisocianato de di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, undeca- y dodecametileno, diisocianato de 1,3-propileno o 1,3-butileno, diisocianato de 2,2-dimetil-1,3-propileno, diisocianato de 2,3-dimetil-1,4-butileno, diisocianato de 2,5-dimetil-1,6-hexileno, diisocianato de 1,2- o 1,3-ciclobutileno o -ciclopentileno, diisocianato de mono-, di- o trimetil-1,2- o 1,3-ciclobutileno o ciclopentileno, diisocianato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, diisocianato de mono-, di- o trimetil-1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 1,3- o 1,4-ciclooctileno, 1-isocianatometil-3-isocianatociclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-2-metilciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,3-dimetilciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isofoforona), 1,3- o 1,4-diisocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatobisciclohexano, bis(4-isocianatociclohexil)metano o -etano, 2,3- o 2,4-diisocianatobenceno, 2,4- o 2,6-diisocianatotolueno, 2,5- o 2,6-diisocianatoxileno, 2,7-diisocianatonaftaleno, 1-isocianatometil-3- o -4-cianatobenceno, 2-isocianatometil-4- o -6-cianatotolueno, 1,3- o 1,4-diisocianatometilbenceno, 4,4'-diisocianatobifenilo, 4,4'-diisocianatobifenil éter, 4,4'-diisocianatobifenil tioéter, 4,4'-diisocianatobifenilsulfona y bis(4-isocianatofenil)metano o -etano.

Los dioles del componente b) contienen preferiblemente de 2 a 20 y particularmente de manera preferible de 2 a 18 átomos de carbono y preferiblemente uno o dos grupos carboxilo. Los dioles contienen preferiblemente grupos hidroxilo primarios o secundarios. El radical alifático puede ser alq-triflo C₂-C₁₈ o alq-tetrilo C₂-C₁₈ lineal o ramificado. El radical cicloalifático puede ser cicloalq-triflo o cicloalq-tetrilo C₃-C₁₂, preferiblemente C₄-C₈ y particularmente de manera preferible C₅-C₆, monoalquileo-cicloalq-diflo o cicloalquiltriflo C₃-C₁₂, preferiblemente C₄-C₈ y parti-

ES 2 318 324 T3

cularmente de manera preferible C₅-C₆, o bisalquileno-cicloalquilo o cicloalq-diflo C₃-C₁₂, preferiblemente C₄-C₈ y particularmente de manera preferible C₅-C₆.

Los radicales de dioles que contienen grupos carboxilo pueden corresponder preferiblemente, por ejemplo, a la fórmula I



en la que

m es el número 1 ó 2 y

R₂ es un radical trivalente o tetravalente, alifático o cicloalifático que tiene de 2 a 18 y preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono.

Los radicales alifáticos tri- y tetravalentes pueden derivarse de alcanos lineales o ramificados, por ejemplo etano y los isómeros de propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano y eicosano.

Los radicales cicloalifáticos tri- y tetravalentes radicales pueden derivarse de cicloalcanos, por ejemplo ciclopropano, ciclobutano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y ciclododecano. Uno o dos alquilenos C₁-C₄, en particular metileno o etileno, pueden estar unidos a los anillos.

Los dioles sustituidos con grupos carboxilo se conocen, están comercialmente disponibles o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos y análogos, por ejemplo epoxidación de ácidos mono- o dicarboxílicos olefínicamente insaturados con posterior hidrólisis alcalina o ácida del grupo epóxido. Algunos ejemplos de ácidos dihidroxicarboxílicos son ácido 1,2-dihidroxi-2-carboxipropiónico, 1,3-dihidroxi-2-carboxipropano, ácido 1,2- o 1,3-dihidroxi-2-carboxibutano, 1,3-dihidroxi-2-metil-2-carboxipropano, 1,5-dihidroxi-3-carboxipentano, 1,6-dihidroxi-3-carboxihexano, 1,2-dihidroxi-8-carboxioctano, 1,2- o 2,3-dihidroxi-10-carboxidecano, 1,2- o 3,4-dihidroxi-12-carboxidodecano, 1,2- o 1,3-dihidroxi-14-carboxitetradecano, 1,2- o 2,3- o 3,4-dihidroxi-16-carboxihexadecano, 1,2- o 2,3- o 3,4-dihidroxi-17-carboxiheptadecano, 1,2- o 2,3- o 3,4-dihidroxi-18-carboxioctadecano, 1,3-dihidroxi-2-carboximetilpropano, 1,4-dihidroxi-2-carboximetilbutano, 1,5-dihidroxi-3-carboximetilpentano, ácido tartárico, 1,3-dicarboxi-2,3-dihidroxi-2-carboxipropano, 1,4-dicarboxi-2,3-dihidroxi-2-carboxibutano, 1,4-dihidroxi-2,3-dicarboxibutano, 1,4-dihidroxi-2-carboxiciclohexano y 1,4-dihidroxi-2-carboxiciclohexano.

Dioles preferidos que contienen grupos carboxilo son ácido 1,2-dihidroxi-2-carboxipropiónico, 1,3-dihidroxi-2-carboxipropano, ácido 1,2- o 1,3-dihidroxi-2-carboxibutano, 1,3-dihidroxi-2-metil-2-carboxipropano, 1,5-dihidroxi-3-carboxipentano, 1,6-dihidroxi-3-carboxihexano y ácido tartárico; se prefieren particularmente 1,3-dihidroxi-2-metil-2-carboxipropano y ácido tartárico.

Los poliuretanos según la invención pueden contener adicionalmente

- c) radicales de al menos un diol alifático, cicloalifático o cicloalifático-alifático, o al menos un oxa-alquilenglicol oligomérico o polimérico, un poliesterdiol, policarbonatodiol o polilactonadiol, o de un diol a base de polibutadieno o poliisopreno que tiene grupos hidroxilo terminales.

Los dioles alifáticos pueden ser lineales o ramificados y contienen preferiblemente de 2 a 18, más preferiblemente de 2 a 12 y particularmente de manera preferible de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de radicales (alquilenos) alifáticos se han dado anteriormente para R₁. Algunos ejemplos de dioles alifáticos preferidos son etileno, 1,2- y 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- y 1,4-butileno, 1,2-, 1,3-, 1,4- y 1,5-pentileno y 1,2, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexilenglicol, heptanodiol, octanodiol, decanodiol, tetradecanodiol, hexadecanodiol y octadecanodiol. Se prefieren particularmente alquilendiolos C₂-C₆.

Los radicales cicloalifáticos o cicloalifático-alifáticos pueden ser anillos mononucleares o sistemas de anillos polinucleares unidos, con puente o condensados, conteniendo los anillos de 3 a 12, preferiblemente de 4 a 8 y particularmente de manera preferible 5 ó 6 átomos de carbono de anillo. Ejemplos de lo último son [2.2.1]bicicloheptano, [2.2.2]biciclooctano y [1.0.0]triciclodecano. Los radicales cíclicos están preferiblemente sustituidos con dos hidroxialquilo C₂-C₄ y particularmente de manera preferible con dos hidroximetilo. Ejemplos de radicales cicloalifáticos y cicloalifático-alifáticos se han mencionado anteriormente para R₁. Algunos ejemplos preferidos de dioles cicloalifáticos o cicloalifático-alifáticos son 1,3-dihidroxiciclopentano, 1,3- y 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dihidroxi-2-metilciclohexano, 4,4'-dihidroxi- o -dihidroximetil-1,1'-biciclohexano, 1,4-dihidroxi-2-metil[2.2.1]bicicloheptano o 1,4-dihidroxi-2-metil[2.2.2]biciclooctano.

Los oxa-alquilenglicoles oligoméricos o poliméricos se derivan preferiblemente de alquilendiolos C₂-C₆, que pueden ser lineales o ramificados y pueden consistir en alquilendiolos idénticos o diferentes. Ejemplos preferidos de alquilendiolos son etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol y 1,4-butilenglicol. Algunos ejemplos son di-, tri- y tetraetilenglicol, di-, tri- y tetrapropilenglicol, etilenglicoles oligoméricos, propilenglicoles o etilen-propilenglicoles mix-

ES 2 318 324 T3

tos que tienen hasta 50 unidades de oxaetileno u oxapropileno, etilenglicoles poliméricos, propilenglicoles o etilenpropilenglicoles mixtos que tienen hasta 500, preferiblemente hasta 300 unidades de oxaetileno u oxapropileno, y politetrahydrofurano (polibutilenglicol).

5 Los poliesterdioles son poliésteres obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y alquilendioles C₂-C₁₂ alifáticos, preferiblemente alquilendioles C₂-C₆, oxa-alquilenglicoles oligoméricos o poliméricos, o mezclas de dichos dioles, cuyos grupos carboxilo terminales se han esterificado con un diol.

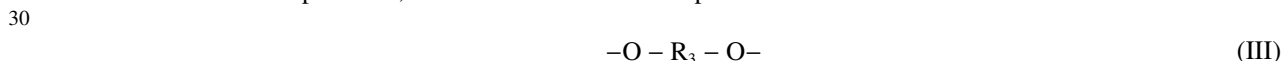
10 Los policarbonatodioles son polímeros obtenidos a partir de alquilendioles C₂-C₁₂ alifáticos, preferiblemente alquilendioles C₂-C₆, oxa-alquilenglicoles oligoméricos o poliméricos, o mezclas de dichos dioles y fosgeno o carbonatos de dialquilo (por ejemplo carbonatos de dimetilo o dietilo).

Los polilactonodioles son polilactonas, por ejemplo polivalerolactona, cuyos grupos carboxilo terminales se han esterificado con un diol.

15 Los dioles a base de polibutadieno o poliisopreno pueden contener grupos hidroxilo terminales primarios o secundarios. Los polibutadienos o poliisoprenos pueden ser homopolímeros o copolímeros con comonómeros etilénicamente insaturados. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, olefinas (eteno, propeno, buteno, penteno, hexeno, octeno), vinil éteres, ésteres vinílicos, estireno, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos y acrilamidas 20 y metacrilatos y metacrilamidas. Se prefieren los dioles a base solamente de polibutadieno.

Oxa-alquilenglicoles oligoméricos o poliméricos, poliesterdioles, policarbonatodioles, polilactonodioles y polibutadienodioles o poliisoprenodioles se conocen, pueden prepararse mediante procedimientos análogos y están comercialmente disponibles. Los dioles oligoméricos o poliméricos pueden tener un peso molecular promedio Mw de 400 a 20.000 g/mol y preferiblemente de 800 a 10.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) usando tolueno como patrón. En particular, la flexibilidad en los poliuretanos según la invención puede verse influida de manera ventajosa con dioles oligoméricos o poliméricos.

En una realización preferida, los radicales de diol corresponden a la fórmula III

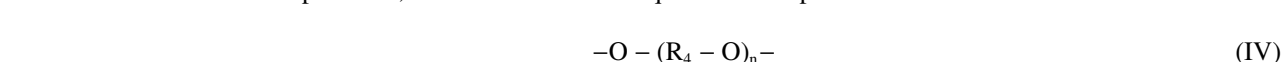


en la que

35 R₃ es alquileo C₂-C₁₈ lineal o ramificado, preferiblemente alquileo C₂-C₁₂ y particularmente de manera preferible alquileo C₂-C₆; cicloalquileo C₃-C₁₂, preferiblemente cicloalquileo C₄-C₈ y particularmente de manera preferible cicloalquileo C₅-C₆; alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo C₃-C₁₂ y preferiblemente alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo C₅-C₆; alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo(C₃-C₁₂)-alquileo C₂-C₄ y preferiblemente alquileo(C₂-C₄)-cicloalquileo(C₅-C₆)-alquileo C₂-C₄; bis-cicloalquileo C₄-C₈ y preferiblemente bis-cicloalquileo C₅-C₈.

Los radicales de oxa-alquilenglicoles oligoméricos o poliméricos se derivan preferiblemente de alquilendioles C₂-C₆ lineales o ramificados, particularmente de manera preferible alquilendioles C₂-C₄. Los oxa-alquilenglicoles oligoméricos y poliméricos pueden contener de 2 a 1.000, preferiblemente de 2 a 600 y particularmente de manera 45 preferible de 2 a 400 unidades de oxa-alquileo idénticas o diferentes.

En una realización preferida, los radicales de oxa-alquileo corresponden a la fórmula IV



en la que

55 R₄ es idéntico o diferente -C_rH_{2r}-, r es un número desde 2 hasta 6 y es preferiblemente de 2 a 4, y n tiene un valor numérico promedio de desde 2 hasta 600. R₄ es preferiblemente etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno. Algunos ejemplos de oxa-alquilenglicoles de los que pueden derivarse radicales de fórmula IV son dietilenglicol, trietilenglicol, etilen-1,2-propilenglicol, polioxaetilenglicol que tiene de 3 a 600 unidades de oxaetileno, polioxa-1,2-propilenglicol que tiene de 3 a 600 unidades de oxapropileno, polioxaetilenglicol/polioxa-1,2-propilenglicoles mixtos como oligómeros y polímeros al azar o como oligómeros de bloque y polímeros de bloque que tienen de 3 a 600 60 unidades de oxaalquileo, poli-1,3-oxapropileno y poli-1,4-oxabutileno (politetrahydrofurano).

Los poliesterdioles se conocen por la química de los poliuretanos. Pueden ser polímeros terminados con hidroxialquilo de ácidos hidroxicarboxílicos o dioles y ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos son ácidos ω-alquilcarboxílicos C₂-C₆. Ejemplos de dicarboxílicos ácidos son ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Ejemplos de dioles son alquilendioles C₂-C₆ lineales. La terminación se lleva a cabo preferiblemente con alquilendioles C₂-C₆.

ES 2 318 324 T3

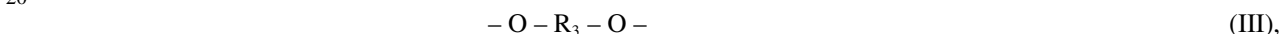
Los dioles a base de polibutadieno corresponden preferiblemente a la fórmula V



5 en la que

x es un número desde 6 hasta 250, preferiblemente de 10 a 200 y particularmente de manera preferible de 20 a 150, e Y es $-CH_2-CH_2-OH$ o $-CH_2CH(CH_3)-OH$. Tales dioles están comercialmente disponibles (por ejemplo como KRASOL®) o pueden prepararse mediante procedimientos de hidroxilación conocidos *per se* para el polibutadieno. El contenido de radicales de diol en estos polibutadiendioles da como resultado sorprendentemente una alta resistencia al choque térmico en los poliuretanos según la invención.

15 En una realización preferida de la invención, los poliuretanos contienen unidades de repetición de las fórmulas I, II, III, IV y/o V



o radicales de un poliesterdiol,

30 en las que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m, n, x e Y tienen los significados mencionados anteriormente, incluyendo las preferencias.

La cantidad de los elementos estructurales de la fórmula I en los poliuretanos preferidos puede ser del 50% en moles, basándose en 1 mol del poliuretano. La cantidad de los elementos estructurales de la fórmula II puede ser, por ejemplo, del 50 al 0,01% en moles, preferiblemente del 50 al 2% en moles, particularmente de manera preferible del 50 al 20% en moles y muy particularmente de manera preferible del 50 al 30% en moles. La cantidad de los elementos estructurales de las fórmulas III, IV, V y/o de poliesterdioles puede ser, por ejemplo, del 0 al 49,99% en moles, preferiblemente del 0 al 48% en moles, particularmente de manera preferible del 0 al 30% en moles y muy particularmente de manera preferible del 0 al 20% en moles. Los porcentajes molares suman el 100% en moles. En los poliuretanos según la invención, los elementos estructurales de la fórmula III pueden haberse combinado con radicales de diol oligoméricos o poliméricos, en particular con elementos estructurales de las fórmulas IV, V y radicales de poliesterdioles, de modo que, por ejemplo, además de elementos estructurales de la fórmula II, está contenido del 10 al 20% en moles de elementos estructurales de la fórmula III y del 0,01 al 10% en moles de elementos estructurales de las fórmulas IV, V y radicales de poliesterdioles.

45 El peso molecular (M_w promedio en peso) puede ser, por ejemplo, de desde 2.000 hasta 150.000, preferiblemente desde 8.000 hasta 60.000 g/mol, medido mediante CPG usando tolueno como patrón.

50 Los poliuretanos pueden ser polímeros al azar o polímeros de bloque que tienen bloques que comprenden elementos estructurales de las fórmulas I y II y bloques que comprenden elementos estructurales de las fórmulas I y III, de las fórmulas I y IV, de las fórmulas I y V, de la fórmula I y radicales de poliesterdiol, o de las fórmulas I, III y IV o I, III y V y de las fórmulas I, III y radicales de poliesterdiol.

55 Los poliuretanos pueden modificarse adicionalmente en un procedimiento en el que se hacen reaccionar poliuretanos terminados con isocianato o terminados con isocianato bloqueados (por ejemplo con acrilato de hidroximetilo) de manera correspondiente posteriormente con polímeros modificados con mono- o bishidroxilo. Para tales reacciones, son adecuados por ejemplo, los polioxa-alkilenglicoles y poliesterdioles mencionados anteriormente. Otros polímeros adecuados son, por ejemplo, poli(met)acrilatos cuyos grupos carboxilo terminales se han modificado con mercaptoetanol. En estos poliuretanos según la invención, las cadenas poliméricas de modificación están unidas en la posición terminal. Polímeros adecuados adicionales son, por ejemplo, poli(met)acrilatos cuyos grupos carboxilo terminales se han dotado de tioglicerol con una función diol. En estos poliuretanos, las cadenas poliméricas de modificación están unidas de un modo tal que unen los bloques de poliuretano entre sí y forman estructuras de tipo peine. Además, los poliuretanos terminados con hidroxilo según la invención pueden modificarse posteriormente con poliuretanos terminados con isocianato o terminados con isocianato bloqueados (por ejemplo con acrilato de hidroximetilo) de manera correspondiente, con el resultado de que se obtienen poliuretanos de bloque. Poliuretanos que pueden usarse para este fin se conocen o pueden prepararse mediante cualquier método análogo, por ejemplo a partir de diisocianatos y dioles, tal como se mencionó anteriormente, incluyendo las preferencias. Los poliuretanos difieren de los poliuretanos según la invención puesto que no contienen dioles que tengan grupos carboxilo covalentemente unidos. Con tales copolí-

ES 2 318 324 T3

meros de bloque, pueden establecerse adicionalmente las propiedades físicas y mecánicas deseadas de una manera controlada y adaptarse a aplicaciones específicas.

Los poliuretanos pueden estar en forma de copolímeros de bloque que tienen bloques de elementos estructurales de repetición de las fórmulas I y II y opcionalmente III, IV, V y/o radicales de poliesterdiol, y bloques idénticos o diferentes de polioxa-alquilendiol, poliesterdioles, poliuretanos sin grupos carboxilo colgantes y poli(ácido (met)acrílico).

También se incluyen sales de los poliuretanos, por ejemplo sales de metales alcalinotérreos (magnesio y calcio) y preferiblemente de metales alcalinos (sodio o potasio) y sales de amonio de amoniaco o aminas C₁-C₁₂ primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, n-propilamina, n-butilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-n-butilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, piperidina y morfolina.

La preparación de los poliuretanos lineales puede efectuarse mediante procedimientos conocidos *per se*, que se han descrito ampliamente para los poliuretanos en la bibliografía relevante. Frecuentemente, se adopta un procedimiento en el que inicialmente se llevan los dioles a un disolvente adecuado, se añade un catalizador (compuestos orgánicos de estaño, tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño), se calienta la mezcla y entonces se añade lentamente el isocianato a lo largo de un periodo de tiempo relativamente largo. El poliuretano obtenido puede aislarse o la mezcla de reacción puede usarse directamente para la esterificación de los grupos carboxilo. En los ejemplos se dan detalles adicionales.

Los poliuretanos son excepcionalmente adecuados para la modificación adicional con esterificación parcial o completa de los grupos carboxilo libres en los elementos estructurales de la fórmula II, con el fin de proporcionar polímeros fotorreticulables que, en el caso de la esterificación parcial o en combinación con elementos estructurales poliméricos de polímeros que contienen grupos carboxilo, son además solubles en agua. Una ventaja particular en este caso es que la acidez (número de grupos carboxilo) y la capacidad de reticulación (número de grupos olefinicamente insaturados o grado de esterificación) pueden ajustarse en una etapa de procedimiento. Por ejemplo, pueden usarse alcoholes olefinicamente insaturados o compuestos de glicidilvinilo para la esterificación.

Cada uno de los compuestos de glicidilvinilo usados según la invención tiene un radical de epóxido y un radical de vinilo, prefiriéndose un radical de acrilato como el radical de vinilo. Ejemplos de tales compuestos de glicidilvinilo pueden encontrarse también, entre otros, en el documento US 4.927.884, columna 12, línea 19 y siguientes. Radicales orgánicos sustituidos con un grupo vinilo son, por ejemplo, radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos sustituidos con un grupo vinilo. Los radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos pueden ser alquilenos opcionalmente sustituido, tal como alquilenos C₁-C₈, cicloalquilenos opcionalmente sustituido, tal como cicloalquilenos C₅-C₈, arilenos opcionalmente sustituido, tal como fenileno o naftileno, o alquenilenos opcionalmente sustituido, tal como alquenilenos C₂-C₈. Sustituyentes adecuados para los radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos son, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo C₁-C₈ y grupos alcoxilo C₁-C₈. Los radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos están preferiblemente no sustituidos.

Compuestos adecuados para la esterificación son en particular alcoholes olefinicamente insaturados, de bajo peso molecular y ésteres glicídlicos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados de bajo peso molecular. En el contexto de la invención, de bajo peso molecular puede significar alcoholes y ácidos carboxílicos que tienen de 3 a 8 y preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono. Algunos ejemplos preferidos son alcohol arílico, alcohol crotonílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico. Se prefiere particularmente (met)acrilato de glicidilo.

Los poliuretanos reticulables lineales pueden comprender adicionalmente copolímeros de bloque tal como se describió anteriormente.

El grado de esterificación puede ser, por ejemplo, del 0,1 al 100, preferiblemente del 1 al 90 y particularmente de manera preferible desde el 5 hasta el 80% de los grupos carboxilo. El grado de esterificación puede determinarse mediante el índice de acidez. El índice de acidez puede ser, por ejemplo, de 0,2 a 1,4 y preferiblemente de 0,6 a 1,4 moles de KOH por kg de poliuretano (sólido), medido mediante valoración con KOH.

Por lo demás, son aplicables los desarrollos, realizaciones y preferencias tal como se han indicado anteriormente para los poliuretanos lineales y no reticulables.

En una realización preferida, los poliuretanos reticulables lineales contienen unidades de repetición de las fórmulas I y VI, y opcionalmente II, III, IV, V y/o radicales de poliesterdiol,



ES 2 318 324 T3



- 5 en las que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y , m , n y x tienen los significados mencionados anteriormente, incluyendo las preferencias, y R_5 es alilo, crotonilo, $CH_2=CH_2-C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ o $CH_2=C(CH_3)-(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$.

10 Los poliuretanos reticulables pueden obtenerse mediante esterificación de los poliuretanos lineales. Con el fin de evitar reacciones secundarias, pueden añadirse inhibidores a la mezcla de reacción. La temperatura de reacción está preferiblemente en el intervalo de desde 70 hasta 150°C. En la esterificación, también es posible usar alcoholatos de metales alcalinos. Convenientemente, el agua resultante de la reacción se elimina durante la reacción. Los ésteres glicídicos son por norma más reactivos y por tanto se usan preferiblemente. En los ejemplos pueden encontrarse detalles adicionales.

15 Dependiendo del peso molecular, los poliuretanos reticulables según la invención son material de líquido a sólido que son solubles en disolventes orgánicos y agua y pueden reticularse bajo la acción o bien de calor o bien de radiación, o calor y radiación. Los poliuretanos pueden usarse por tanto en diferentes áreas, para cuyo fin pueden formularse según las aplicaciones deseadas.

20 El procedimiento de la invención usa una composición que comprende

- a) poliuretano reticulable descrito anteriormente
- b) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos, o
- 25 c) un fotoiniciador, o
- d) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos y un fotoiniciador, y
- 30 e) opcionalmente un diluyente.

La composición puede contener adicionalmente aglutinantes poliméricos. Ejemplos de tales aglutinantes son poliacrilatos y polímeros Ripoxi (Showa Highpolymer Co. Ltd.). Los aglutinantes pueden estar contenidos en una cantidad del 5 al 90, preferiblemente del 10 al 50% en peso, basándose en la composición.

35 Para la reticulación térmica, se incorpora al poliuretano un iniciador de radicales libres, por ejemplo compuestos azo orgánicos, tales como azobisisobutironitrilo, o peróxidos, tales como peróxido de diacilbenzofilo. La cantidad puede ser del 0,01 al 5% en peso, basándose en la composición.

40 Se añade un iniciador de la fotopolimerización a la composición según la invención si la composición se reticula (cura), por ejemplo, mediante exposición a luz UV. Ejemplos típicos de iniciadores de la fotopolimerización son benzoína y alquil éteres de benzoína, tales como benzoína, bencilo, metil éter de benzoína, etil éter de benzoína, n-propil éter de benzoína, n-butil éter de benzoína e isopropil éter de benzoína; benzofenonas, tales como benzofenona, p-metilbenzofenona, cetona de Michler, metilbenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona y 4,4-bisdietilaminobenzofenona; acetofenonas, tales como acetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-metil[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona y N,N-dimetilaminoacetofenona; tioxantonona y xantonas, tales como 2,4-dimetiltioxantonona, 2,4-dietiltioxantonona, 2-clorotioxantonona y 2,4-diisopropiltioxantonona; antraquinonas, tales como antraquinona, cloroantraquinona, 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinona y 2-aminoantraquinona; acetales, tales como dimetilacetal de acetofenona y bencildimetilacetal; ésteres benzoicos, tales como 4-dimetilaminobenzoato de etilo, benzoato de 2-(dimetilamino)etilo y p-dimetilaminobenzoato de etilo; y disulfuros de fenilo, 2-nitrofluoreno, butiloína, etil éter de anisoína, azobisisobutironitrilos y disulfuro de tetrametiltiuram. Estos compuestos pueden estar contenidos individualmente o en combinación en la composición según la invención.

55 El iniciador de la fotopolimerización está presente preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 15 y particularmente de manera preferible del 1 al 10 por ciento en peso, basándose en la composición según la invención.

Además, puede añadirse un acelerador de la fotopolimerización en combinación con el iniciador de la fotopolimerización a la composición según la invención. Los aceleradores de la fotopolimerización aceleran la reacción de polimerización. Ejemplos típicos son aminas terciarias, tales como trietilamina, trietanolamina y 2-dimetilaminoetanol.

La composición según la invención puede contener un diluyente, que es, por ejemplo, un monómero de vinilo fotopolimerizable y/o un disolvente orgánico.

65 Los monómeros de vinilo fotopolimerizables se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en acrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxibutilo; mono- o diacrilatos de glicoles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, metoxitetraetilenglicol, polietilenglicol y propilenglicol, diacrilato de etilen-

ES 2 318 324 T3

glicol, diacrilato de dietilenglicol y similares; acrilamidas, tales como N,N-dimetilacrilamida, N-metilolacrilamida, metilenbisacrilamida, dietilentriaminatriacrilamida, bisacrilamidopropoxietano, metacrilato de bismetacrilamidoetilo y N,-[(β -hidroxietoxi)etil]acrilamida, acrilato de aminoalquilo, tal como acrilato de N,N-dimetilaminoetilo; acrilatos polivalentes de polioles, tales como hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y isocianurato de trihidroxietilo, y aductos de óxido de etileno de los mismos o aductos de óxido de propileno; fenoxiacrilatos, diacrilato de bisfenol A, y acrilatos de aductos de óxido de etileno y aductos de óxido de propileno de estos fenoles; acrilatos o glicidil éteres, tales como gliceril-diglicidil éter, triglicidil éter de trimetilolpropano e isocianurato de triglicidilo; acrilato de melamina; y metacrilatos en lugar de los acrilatos mencionados anteriormente.

Los disolventes orgánicos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en las cetonas, tales como metilacetona, ciclohexanona o metilisobutilcetona, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno y tetrametilbenzeno; éteres de glicol, tales como metilcelosolve, butilcelosolve, metilcarbitol, butilcarbitol, metoxipropanol, acetato de dietil éter, acetato de metoxipropilo, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter de dipropilenglicol y monoetil éter de trietilenglicol; ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo y acetatos de los éteres de glicol mencionados anteriormente; alcoholes, tales como etanol, propanol, etilenglicol y propilenglicol; hidrocarburos alifáticos, tales como octano y decano; y disolventes a base de petróleo, tales como éter de petróleo, nafta de petróleo, nafta de petróleo hidrogenada y disolventes de nafta. Estos disolventes orgánicos sirven para reducir la viscosidad de la composición según la invención, lo que conduce a una mejora en sus propiedades de recubrimiento.

El diluyente puede usarse solo o como una mezcla de una pluralidad de diluyentes. La composición según la invención puede contener hasta el 95% en peso, preferiblemente el 10-50% en peso, del diluyente, basándose en la composición. Los porcentajes en peso suman siempre el 100 por cien en peso.

Mediante la adición del monómero de vinilo fotopolimerizable como diluyente a la composición según la invención, no solamente se reduce la viscosidad sino que al mismo tiempo se aumenta también la tasa de polimerización. También es posible influir en propiedades tales como la revelabilidad y tenacidad.

Además, pueden añadirse agentes de reticulación (epóxido, amina latente, cianato) que pueden reaccionar con los grupos carboxilo. Tales agentes de reticulación son conocidos. Se prefieren compuestos de poliepóxido orgánicos que tienen al menos dos grupos epóxido en la molécula. Tales poliepóxidos son ampliamente conocidos. Se prefieren glicidil éteres de dioles y polioles, por ejemplo diglicidil éter de bisfenol-A, bisfenol-S y bisfenol-F, y glicidil éteres de novolacas de cresol o fenol y epóxidos cicloalifáticos. Además son adecuados diésteres glicídlicos de ácidos dicarboxílicos orgánicos. Los glicidil éteres pueden diluirse previamente con dioles o pueden ser prepolímeros. La cantidad de agente de reticulación puede ser, por ejemplo, del 0,1 al 40% en peso, basándose en el poliuretano.

Ejemplos de compuestos epoxídicos y prepolímeros son resinas epoxídicas de tipo bisfenol S, tales como EBPS-200 (producto de Nippon Kayaku), EPX-30 (producto de ACR Co.), Epiclon EXA-1514 (producto de Dainippon Ink Chemicals); resina de ftalato de diglicidilo, tal como Plemmer DGT (producto de Nippon Yushi); resinas epoxídicas heterocíclicas, tales como TEPIC (producto de Nissan Kagaku AG), Araldite PT810 (producto de Ciba Geigy Inc.); resinas epoxídicas de tipo bis-xilenol, tales como YX-4000 (producto de Yuka Shell AG); resinas epoxídicas de tipo bisfenol, tales como YL-6056 (producto de Yuka Shell); y resinas de tetraglicidilxilenol, tales como ZK-1063 (producto de Tohto Kasei AG); resinas epoxídicas de tipo novolaca, tales como EPPN-201, EOCN-103, EOCN-1020, EOCN-1025 y BREN (productos de Nippon Kayaku AG), ECN-278, ECN-292 y ECN-299 (productos de Asahi Chemicals), ECN-1273 y ECN-1299 (productos de Ciba Geigy Inc.), YDCN-220L, YDCN-220HH, YDCN-702, YDCN-704, YDPN-601 y YDPN-602 (productos de Tohto Kasei AG), Epiclon-673, N-680, N-695, N-770 y N-775 (productos de Dainippon Ink Chemicals AG); resinas epoxídicas novolacas de tipo bisfenol A, tales como EPX-8001, EPX-8002, EPPX-8060 y EPPX-8061 (productos de Asahi Chemicals), Epiclon N-880 (producto de Dainippon Ink Chemicals AG); resinas epoxídicas de tipo quelato, tales como EPX-49-60, EPX-49-30 (productos de Asahi Denka Kogyo); resinas epoxídicas de tipo glioxal, tales como YDG-414 (productos de Tohto Kasei AG); resinas epoxídicas que contienen grupos amina, tales como YH-1402 y ST-110 (productos de Tohto Kasei AG), YL-931 y YL-933 (productos de Yuka Shell AG); resinas epoxídicas modificadas con caucho, tales como Epiclon TSR-601 (producto de Dainippon Ink Chemicals), EPX-84-2, EPX-4061 (productos de Asahi Denka); resinas epoxídicas de dicitropentadieno-fenólicas, tales como DCE-400 (producto de Yamawaki Kokusaku Pulp AG); resinas epoxídicas modificadas con silicona, tales como X-1359 (producto de Asahi Denka Kogyo AG); y resina epoxídica modificada con ϵ -caprolactona, tal como Plac G-402, G-710 (productos de Daicel Chemicals); y resinas epoxídicas parcialmente esterificadas con ácido (met)acrílico.

Ejemplos adicionales de los prepolímeros curables mediante la acción de calor son Epikote® 180S70 (Yuka Shell Epoxi AG), Epiclon® N-670, Epiclon® N-673, Epiclon® N-680, Epiclon® N-690 y Epiclon® N-775 (Dainippon Ink Chemical AG), ECN-1273, ECN-1280 (Ciba Geigy AG).

Los epóxidos pueden curarse también con reticulación, de una manera conocida *per se*, usando ácidos policarboxílicos o anhídridos carboxílicos, si los poliuretanos fotoreticulables según la invención contienen pocos o ningún grupo carboxilo. Para el curado, también es posible usar los poliuretanos según la invención que contienen grupos carboxilo. La cantidad de ácidos policarboxílicos o anhídridos policarboxílicos puede ser, por ejemplo, del 0,1-20% en peso, basándose en la composición.

ES 2 318 324 T3

La composición puede contener también un agente de curado de epóxido. Éste sirve para reticular los grupos epóxido durante el calentamiento, de modo que la película protectora producida usando la composición según la invención tiene una buenas propiedades de resistencia al calor, resistencia a la humedad y eléctricas. Ejemplos de dichos agentes de curado son compuestos de s-triazina, tales como melamina, etildiamino-s-triazinas, 2,4-diamino-s-triazina, 2,4-diamino-6-tolil-s-triazina, 2,4-diamino-6-xilil-s-triazina y derivados de los mismos. Compuestos de guanidina, tales como guanidina, acetoguanidina, benzoguanidina y 3,9-bis[2-(3,5-diamino-2,4,6-triazafenil)etil]-2,4,8,10-tetraoxaepiro[5.5]undecano, compuestos de s-triazina de los mismos son agentes de curado de epóxido latentes de las resinas epoxídicas. Éstos dan como resultado una mejor adhesión entre la película protectora y el sustrato. Por consiguiente, pueden evitarse la corrosión y los cambios de color del cobre en la producción de placas de circuito. Asimismo, los compuestos de imidazol aceleran la adhesión. Además, también son adecuados poliaminas, tales como diamino-difenilmetano, m-fenilendiamina, diaminodifenilsulfona, ciclohexilamina, m-xililendiamina, 4,4'-diamino-3,3'-dietil-difenilmetano, dietilentriammina, tetraetilenpentamina, N-aminoetilpiperazina, isoforondiamina, diciandiamida, urea, derivados de urea e hidrazinas polibásicas, sales de ácido orgánico de los mismos y/o aductos epoxídicos de los mismos; aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietanolamina, N,N-dimetiloctilamina, N,N-dimetilanilina, N-bencildimetilamina, piridina, N-metilpiridina, N-metilmorfolina, hexametoximetilmelamina, 2,4,6-tris(dimetilaminofenol), N-ciclohexildimetilamina, tetrametilguanidina y m-aminofenol; fosfinas orgánicas, tales como tributilfosfina, trifenilfosfina y tris-2-cianoetilfosfina; sales de potasio tales como bromuro de tri-n-butil(2,5-dihidroxifenil)fosfonio y cloruro de hexadeciltributilfosfonio; sales de amonio cuaternario, tales como cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de feniltrimetilamonio y bromuro de benciltrimetilamonio; y catalizadores de polimerización fotocatiónicos, tales como tetrafluoroborato de difenilodonio, hexafluoroantimonato de trifenilsulfonio, hexafluorofosfato de 2,4,6-trifenilnitiopirilio e Irgacure 261 (producto de Ciba Geigy). Los agentes de curado de epóxido mencionados anteriormente pueden usarse solos o en combinación.

Los agentes de curado de epóxido se usan convenientemente en razones en peso del poliepóxido con respecto al agente de curado de epóxido de 95:5 o inferior, preferiblemente 98:2 o inferior. Como resultado de la presencia del agente de curado de epóxido en la cantidad mencionada anteriormente, tiene lugar una reticulación suficiente de modo que se obtienen la resistencia al agua y la resistencia al calor deseadas, haciendo que la composición sea particularmente preferida en comparación con las composiciones conocidas hasta la fecha.

La composición puede contener además cargas inorgánicas y/u orgánicas con el fin de mejorar las propiedades de adhesión o la dureza de las piezas moldeadas o capas. Las cargas inorgánicas se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en sulfato de bario, titanato de bario, sílice en polvo, sílice en polvo fino, sílice amorfa, talco, creta, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, alúmina, hidróxido de aluminio y polvo de mica. La composición contiene preferiblemente hasta el 60% en peso, preferiblemente el 5-40% en peso, de cargas inorgánicas.

Pueden añadirse compuestos de alilo, tales como prepolímero de ftalato de dialilo, prepolímero de isoftalato de dialilo y similares, como cargas orgánicas. Mediante la adición de las cargas orgánicas, es posible también aumentar la estabilidad química. La composición según la invención puede contener hasta el 30% en peso y particularmente de manera preferible hasta el 20% en peso de cargas orgánicas por el 100% en peso del prepolímero curable mediante exposición a la luz. Ejemplos son Daiso Dap y Daiso Isodap, producidos por Osaka Soda AG y que tienen un peso molecular promedio 2.000-30.000 g/mol, y prepolímeros de isoftalato de dialilo que tienen un peso molecular promedio de 5.000-20.000 g/mol.

La composición puede contener también aditivos, tales como colorantes, pigmentos, lubricantes, agentes de desmolde, espesantes, antiespumantes, agentes de nivelación, inhibidores de la polimerización térmica o antioxidantes. Colorantes posibles son azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, verde de yodo, amarillo disazo, violeta cristal, óxido de titanio, negro de humo y negro naftaleno. Inhibidores de la polimerización térmica posibles son hidroquinona, hidroquinona monometil éter, terc-butilcatecol, pirogalol y fenotiazina. Espesantes adecuados son, por ejemplo, Orben, Penton y montmorillonita. Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, antiespumantes de tipo fluorosilicona, de tipo fluoruro o de tipo polímero.

Los poliuretanos reticulables pueden emplearse, por ejemplo, como materiales de moldeo termoendurecibles con el uso de métodos de conformado habituales. Dependiendo del espesor de las piezas moldeadas, la reticulación puede efectuarse térmicamente y/o por medio de radiación y de ese modo puede lograrse el curado. Pueden añadirse a los materiales de moldeo aditivos por medio de los que pueden verse influidos el procesamiento y las propiedades. Aditivos habituales son, por ejemplo, lubricantes, agentes de desmolde, plastificantes, cargas, cargas de refuerzo, pigmentos y colorantes. Pueden producirse componentes industriales y artículos de uso general que se distinguen por una buena resistencia mecánica a partir de los materiales de moldeo termoendurecibles.

Los poliuretanos reticulables pueden usarse también como adhesivo para unir de manera permanente diferentes materiales, tales como, por ejemplo, metales, madera, plásticos, cerámica, vidrio, vidrio de cuarzo, cartón y papel. Los materiales transparentes y translúcidos pueden unirse de manera adhesiva solamente por medio de irradiación, térmicamente o por ambos medios. Los materiales opacos se unen convenientemente de manera adhesiva bajo la acción de calor. Los materiales unidos de manera adhesiva tienen una excelente fuerza adhesiva y resistencia al pelado. Por tanto, los adhesivos son adecuados para la producción de materiales compuestos. Pueden usarse disoluciones, dispersiones o polvos para la unión adhesiva, y el adhesivo unido puede producirse adicionalmente bajo presión.

Los poliuretanos reticulables pueden usarse también para el recubrimiento de superficies o bien para fines decorativos o bien para fines de protección. Para fines decorativos, las superficies recubiertas pueden también fotoestructurarse bajo una máscara, y las partes irradiadas pueden postcurarse térmicamente tras el revelado con, por ejemplo, disolventes orgánicos o álcalis acuosos y secado. Los espesores de capa pueden estar en el intervalo de desde 1 μm hasta 1 mm. Los materiales de moldeo para recubrimiento pueden contener aditivos, tales como cargas, colorantes, pigmentos, promotores de la adhesión y tensioactivos. El recubrimiento puede llevarse a cabo usando disoluciones, dispersiones o polvos, con el uso de métodos de recubrimiento conocidos, tales como, por ejemplo, cepillado, recubrimiento con cuchilla, colada, pulverización, recubrimiento por cortina, métodos de pulverización electrostática, chorro de tinta, recubrimiento por inmersión y estampación con estarcido. Por ejemplo, también pueden producirse de esta manera placas de impresión o rodillos de impresión.

Un campo de uso que se prefiere para la composición según la invención es el uso como capa protectora frente al ataque con ácido, máscaras de soldadura o dieléctrico líquido en la producción de placas de circuito. El uso comprende también el rellenado de huecos para la producción de superficies planas y el rellenado de cavidades, tales como, por ejemplo, agujeros taladrados. En la producción de una placa de circuito que tiene una capa estructurada, la placa de circuito impreso se recubre en primer lugar, por ejemplo, con la composición según la invención y luego se seca para la evaporación de un diluyente con formación de una película de (de 60° a 95°C durante de 15 a 60 minutos). La película se expone entonces preferiblemente como imagen con el uso de una máscara negativa con diseño. La exposición puede llevarse a cabo también directamente sin una máscara mediante métodos de inscripción láser. Tras la exposición, la película se revela con el fin de eliminar las partes no expuestas de la película. Finalmente, la película puede postcurarse mediante calentamiento, sirviendo un patrón de capa protectora de soldadura como película protectora que se obtiene sobre la placa de circuito. El tratamiento con calor para el postcurado puede llevarse a cabo a de 100 a 200°C, preferiblemente de 120 a 150°C.

Fuentes de radiación particularmente adecuadas son fuentes UV, por ejemplo lámparas de mercurio de alta presión y lámparas de xenon o láseres, incluyendo láseres UV.

La elección del líquido revelador depende sustancialmente de la acidez del poliuretano reticulable. A una acidez alta, se usan de manera ventajosa reveladores acuosos-alcálidos. Ejemplos de disoluciones alcalinas acuosas son disoluciones que comprenden hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio, silicato de sodio, amoníaco, aminos y similares y/o disoluciones acuosas que comprenden un tensioactivo. A baja acidez, se usan convenientemente líquidos reveladores orgánicos, por ejemplo ciclohexanona, xileno, tetrametilbenceno, butilcelosolve, butilcarbitol, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, acetato de celosolve, propanol, propilenglicol, tricloroetano, tricloroetileno, γ -aminobutirolactona, tricloroetano modificado [Eterna IR (producto de Asahi Kasei Kogyo), Squone EX-R (producto de Toa Gosei Kagaku), Kanden Triethan SR-A (producto de Kanto Denka Kogyo), Resisolve V-5 (producto de Asahi Glass)].

La composición se vende preferiblemente en un conjunto que comprende dos envases A y B. Los componentes que reaccionan juntos pueden por tanto separarse de modo que el envase A contiene los agentes de reticulación (compuestos poliepoxídicos) curables mediante la acción de calor y el envase B contiene los otros componentes de la composición, o el envase A contiene un ácido policarboxílico o un anhídrido carboxílico si el poliuretano no tienen ningún grupo carboxilo o sólo unos pocos grupos carboxilo.

Las piezas moldeadas o los recubrimientos de la composición tienen propiedades físicas, mecánicas y eléctricas extraordinarias, por ejemplo dureza, resistencia al choque térmico y resistencia eléctrica medidas en condiciones de humedad y resistencia a la flexión.

Opcionalmente, los recubrimientos fotoestructurados de la composición se distinguen por su fuerza adhesiva, alargamiento de rotura, dureza y resistencia a baños de tratamiento. Además, se consiguen una alta fotorreactividad y por tanto tiempos de exposición cortos durante la exposición a, preferiblemente, luz UV, acoplada con una alta resolución.

La invención se refiere también a piezas moldeadas de la composición curada según la invención.

La invención se refiere además a materiales en los que al menos una superficie está recubierta con una composición curada, opcionalmente fotoestructurada según la invención.

La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de máscaras de soldadura sobre un circuito impreso, que comprende las etapas de

- a) recubrir una placa de circuito con la composición fotoreticulable según la invención,
 - a2) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos, o
 - a3) un fotoiniciador, o
 - a4) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos y un fotoiniciador, y
 - a5) opcionalmente un diluyente,

ES 2 318 324 T3

- b) secar la capa sobre el sustrato,
- c) exposición como imagen de la capa secada bajo una fotomáscara negativa o por medio de inscripción láser,
- d) tratamiento de la capa recubierta con un revelador para eliminar las partes no expuestas, y
- e) opcionalmente termocurar la capa revelada.

Los ejemplos que siguen explican la invención en más detalle.

Abreviaturas

ACA 250	Resina de poliácido, Daicel Chemical Industries, LTD
MPA=PMA	Acetato de metoxipropilo
MP	Metoxipropanol
Cr-Hex-CEM	2-Etilhexanoato de cromo (III)
TMPTA	Triacrilato de trimetilolpropano (Cray Valley)
Ebecryl 160	Poli[oxi-1,2-etanodiil-alfa, hidro-omega-[(1-oxo-2-propenil)oxil]] éter y 2-etil-2-(hidroximetil-1,3-propanodiol (3:1), (UCB)
Irgacure 907	2-Metil-1-(4-metiltio)fenil-2-morfolino-1-propanona (Ciba)
Orasol blue GN	Colorante de ftalocianina, Ciba
Quantacure ITX	2,4-Isopropiltioxantona, Rahn
Silbond FW 600AST	SiO ₂ , Quartzwerk Frechen
Dyhard UR 200	Urea aromática sustituida (Rahn)
Tego 900	Polisiloxano (Tego)
Syloid 161	Sílice amorfa, SiO ₂ (Grace)
DER 331	Resina epoxídica de bisfenol-A (Dow)
Lionol Green 2Y-301	Colorante de ftalocianina (Toyo)
Scripset	Copolímero de estireno/anhídrido maleico, Monsanto.

A) Ejemplos de preparación para poliuretanos que contienen grupos carboxilo

Ejemplo A1

Preparación de un poliuretano que contiene ácido dimetilolpropiónico

Se introducen 38,70 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 4,84 partes en peso de polietilenglicol 300 (POE300), 4,84 partes en peso de bis(hidroximetil)tríciclo[5.2.1.0(2,6)]decano y 260,35 g del disolvente acetato de metoxipropilo, (MPA) en un reactor y se suspenden mediante agitación. Entonces se añade el 1 por ciento en peso, basándose en el peso de los dioles, del catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se coloca el reactor bajo una atmósfera inerte mediante evacuación y lavado con nitrógeno. Se calienta la mezcla inicialmente introducida en el reactor hasta 80°C y se añaden 51,5 partes en peso de diisocianato de tolueno (TDI) gota a gota a lo largo de un periodo de 2 horas a la mezcla inicialmente introducida en el reactor bajo una presión de nitrógeno ligeramente en exceso. Tras el final de la adición de TDI, se deja reaccionar la disolución de reacción a 80°C hasta que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta menos de 0,02 mol/kg. La concentración del diisocianato en una muestra tomada se determina indirectamente tras la adición de un exceso de butilamina mediante valoración con HCl. Una vez que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta 0,02 mol/kg, se añaden 84,85 g de metil éter de dipropilenglicol y se deja continuar la reacción durante una hora más a 80°C. La disolución de polímero así obtenida se caracteriza mediante valoración con ácido (1,29 mol/kg), CPG (Mw: 10.000 g/mol; D: 2,6) y análisis de sólidos (44,98%).

ES 2 318 324 T3

B) Poliuretanos que tienen cadenas laterales insaturadas y grupos carboxilo libres

Ejemplo B1

5 *Producto de reacción con metacrilato de glicidilo*

Se introducen 22,29 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 8,07 partes en peso de 1,4-butanodiol, 8,07 partes en peso de polietilenglicol 300 (POE300) y 273,13 g del disolvente acetato de metoxipropilo (MPA) en un reactor y se suspenden con agitación. Entonces se añade el 1 por ciento en peso, basándose en el peso de los dioles, del catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se coloca el reactor bajo una atmósfera inerte mediante evacuación y lavado con nitrógeno. Se calienta la mezcla inicialmente introducida en el reactor hasta 80°C y se añaden 61,57 partes en peso de diisocianato de isoforona (IPDI) gota a gota a lo largo de un periodo de 2 horas a la mezcla inicialmente introducida en el reactor bajo una presión de nitrógeno ligeramente en exceso. Tras el final de la adición de IPDI, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción a 80°C hasta que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta menos de 0,02 mol/kg. Se determina indirectamente la concentración del diisocianato en una muestra tomada tras la adición de un exceso de butilamina mediante valoración con HCl. Una vez que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta 0,02 mol/kg, se añaden 88,73 g de metil éter de dipropilenglicol y se deja continuar la reacción durante una hora más a 80°C. Después, se aumenta la temperatura hasta 95°C y se introduce aire bajo la superficie de reacción. Tras la adición del 0,2 por ciento en peso de di-terc-butil-p-cresol y el 0,2 por ciento en peso de Cr-Hex-CEM, se añaden 6,1 partes en peso de metacrilato de glicidilo gota a gota a lo largo de un periodo de 40 minutos. Tras el final de la adición, se deja reaccionar la disolución de reacción durante 10 horas más a 90°C. Se caracteriza la disolución de polímero así obtenida mediante valoración con ácido (0,51 mol/kg), valoración de epóxido (0,02 mol/kg), CPG (Mw: 15.700 g/mol; D: 3,18) y análisis de sólidos (48%).

25 Ejemplo B2

Producto de reacción con metacrilato de glicidilo

Se introducen 35,51 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 3,95 partes en peso de polietilenglicol 300 (POE300) y 212,81 g del disolvente acetato de metoxipropilo (MPA) en un reactor y se suspenden con agitación. Entonces se añade el 1 por ciento en peso, basándose en el peso de los dioles, del catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se coloca el reactor bajo una atmósfera inerte mediante evacuación y lavado con nitrógeno. Se calienta la mezcla inicialmente introducida en el reactor hasta 80°C y se añaden 60,54 partes en peso de diisocianato de isoforona (IPDI) gota a gota a lo largo de un periodo de 2 horas a la mezcla inicialmente introducida en el reactor bajo una presión de nitrógeno ligeramente en exceso. Tras el final de la adición de IPDI, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción a 80°C hasta que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta menos de 0,02 mol/kg. Se determina indirectamente la concentración del diisocianato en una muestra tomada tras la adición de un exceso de butilamina mediante valoración con HCl. Una vez que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta 0,02 mol/kg, se añaden 88,73 g de metil éter de dipropilenglicol y se deja continuar la reacción durante una hora más a 80°C. Después, se aumenta la temperatura hasta 95°C y se introduce aire bajo la superficie de reacción. Tras la adición del 0,2% en peso de di-terc-butil-p-cresol y el 0,2% en peso de Cr-Hex-CEM, se añaden 17,5 partes en peso de metacrilato de glicidilo gota a gota a lo largo de un periodo de 40 minutos. Tras el final de la adición, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción durante 10 horas más a 90°C. Se caracteriza la disolución de polímero así obtenida mediante valoración con ácido (0,42 mol/kg), valoración de epóxido (0,04 mol/kg), CPG (Mw: 25.000 g/mol; D: 5,19) y análisis de sólidos (49%).

Ejemplo B3

50 *Preparación de un copolímero de bloque*

Disolución de polímero I

Se introducen 28,9 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 7,2 partes en peso de polietilenglicol 300 (POE300) y 116,25 g del disolvente acetato de metoxipropilo (MPA) en un reactor y se suspenden con agitación. Entonces se añade el 1 por ciento en peso, basándose en el peso de los dioles, del catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se coloca el reactor bajo una atmósfera inerte mediante evacuación y lavado con nitrógeno. Se calienta la mezcla inicialmente introducida en el reactor hasta 80°C y se añaden 63,9 partes en peso de diisocianato de isoforona (IPDI) gota a gota a lo largo de un periodo de 2 horas a la mezcla inicialmente introducida en el reactor bajo una presión de nitrógeno ligeramente en exceso. Tras el final de la adición de IPDI, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción a 80°C hasta que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta menos de 0,02 mol/kg. Se determina indirectamente la concentración del diisocianato en una muestra tomada tras la adición de un exceso de butilamina mediante valoración con HCl. Se caracteriza la disolución de polímero así obtenida mediante valoración con ácido (1,26 mol/kg), CPG (Mw: 11.900 g/mol; D: 3,2) y análisis de sólidos (58,6%).

ES 2 318 324 T3

Disolución de polímero II

Se introducen 33,6 partes en peso de 1,4-butanodiol y 124,84 g del disolvente acetato de metoxipropilo (MPA) en un reactor y se mezclan mediante agitación. Entonces se añade el uno por ciento en peso basándose en el peso de los dioles, del catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se coloca el reactor bajo una atmósfera inerte mediante evacuación y lavado con nitrógeno. Se calienta la mezcla inicialmente introducida en el reactor hasta 80°C y se añaden 66,4 partes en peso de diisocianato de isoforona (IPDI) gota a gota a lo largo de un periodo de 2 horas a la mezcla inicialmente introducida en el reactor bajo una presión de nitrógeno ligeramente en exceso. Tras el final de la adición de IPDI, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción a 80°C hasta que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta menos de 0,02 mol/kg. Se determina indirectamente la concentración del diisocianato en una muestra tomada tras la adición de un exceso de butilamina mediante valoración con HCl. Se caracteriza la disolución de polímero así obtenida por medio de CPG (Mw: 3.300 g/mol; D: 1,9) y análisis de sólidos (53,1%).

Copolímero de bloque

Se hacen reaccionar 198,4 g de disolución de polímero I en un reactor con 107 g de disolución de polímero II y el 1 por ciento en peso, basándose en el peso de los dioles, del catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTL) con agitación bajo una atmósfera inerte durante 15 horas a 80°C. Se determina indirectamente la concentración del diisocianato en una muestra tomada tras la adición de un exceso de butilamina mediante valoración con HCl. Después de que la concentración de grupos isocianato haya disminuido hasta menos del 5% del valor de partida, se añaden 51,52 g de DPM y se continúa la reacción durante una hora más a 80°C. Se caracteriza la disolución de polímero así obtenida mediante valoración con ácido (0,65 mol/kg), CPG (Mw: 36.700 g/mol; D: 6,6) y análisis de sólidos (47,9%).

Reacción con metacrilato de glicidilo

Después, se aumenta la temperatura hasta 95°C y se introduce aire por debajo de la superficie de reacción. Tras la adición del 0,2% en peso de di-terc-butil-p-cresol y el 0,2 por ciento en peso de Cr-Hex-CEM, se añaden 5,6 partes en peso de metacrilato de glicidilo gota a gota a lo largo de un periodo de 40 minutos. Tras el final de la adición, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción durante 10 horas más a 90°C. Se caracteriza la disolución de polímero así obtenida mediante valoración con ácido (0,45 mol/kg), valoración de epóxido (0,03 mol/kg), CPG (Mw: 36.000 g/mol; D: 6,6) y análisis de sólidos (51,5%).

Ejemplo B4

Preparación de un poliuretano con polibutadieno hidroxilado

Se introducen 34,67 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 8,67 partes en peso de polibutadieno hidroxilado (Krasol 5000) y 193,76 g del disolvente acetato de diéter de dietilenglicol (DEA) en un reactor y se suspenden mediante agitación. Entonces se añade el 0,4 por ciento en peso, basándose en el número de moles de los grupos diol, del catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se coloca el reactor bajo una atmósfera inerte mediante evacuación y lavado con nitrógeno. Se calienta la mezcla inicialmente introducida en el reactor hasta 80°C y se añaden 56,66 partes en peso de diisocianato de isoforona (IPDI) gota a gota a lo largo de un periodo de 2 horas a la mezcla inicialmente introducida en el reactor bajo una presión de nitrógeno ligeramente en exceso. Tras el final de la adición de IPDI, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción a 80°C hasta que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta menos de 0,04 mol/kg. Se determina indirectamente la concentración del diisocianato en una muestra tomada tras la adición de un exceso de butilamina mediante valoración con HCl. Una vez que la concentración del diisocianato ha disminuido hasta 0,02 mol/kg, se añaden 103,87 g de metil éter de dipropilenglicol y se deja continuar la reacción durante una hora más a 80°C.

Después, se aumenta la temperatura hasta 95°C y se hace pasar aire por debajo de la superficie de reacción. Tras la adición del 0,2 por ciento en peso de di-terc-butil-p-cresol y el 0,2 por ciento en peso de Cr-Hex-CEM, se añaden 17,37 partes en peso de metacrilato de glicidilo gota a gota a lo largo de un periodo de 40 minutos. Tras el final de la adición, se deja continuar reaccionando la disolución de reacción durante 10 horas más a 90°C. Se caracteriza la disolución de polímero así obtenida mediante valoración con ácido (0,41 mol/kg), valoración de epóxido (0,05 mol/kg), CPG (Mw: 55.350 g/mol; D: 11,5) y análisis de sólidos (43,84%).

C) Ejemplos de uso

Ejemplo C1

Máscaras de soldadura

Se mezclan los constituyentes de los dos componentes que se mencionan en la tabla a continuación y se muelen por medio de un molino de tres rodillos para dar un material homogéneo. El procedimiento se repite tres veces de modo que el tamaño de partícula de los constituyentes sólidos más grandes de la formulación preparada no es mayor de 3 µm. Se mezclan el componente de resina y el componente de agente de curado inmediatamente antes de la aplicación en la razón indicada.

ES 2 318 324 T3

TABLA

Formulaciones para aplicación de máscaras de soldadura

	Formu- lación C1a (partes en peso)	Formu- lación C1b (partes en peso)	Formu- lación C1c (partes en peso)	Formu- lación C1d (partes en peso)	Formu- lación C1e (Partes en peso) (compa- ración)
Resina					
Resina B1		50,00			
Resina B2			50,00		
Resina B3	50,00				
Resina B4				50,00	
Resina ACA250					50,00
MPA	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40
Irgacure 907	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35
Quantacure ITX	1,20	1,20	120	1,20	1,20
Silbond FW 600AST	21,80	21,80	21,80	21,80	21,80
Benzotriazol	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Diciandiamida	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Dyhard UR 200	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Tego 900	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Syloid 161	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
Componente de resina (total)	83,97	83,97	83,97	83,97	83,97
Agente de curado					
Ebecryl 180	7,10	7,10	7,10	7,10	7,10
PMA	3,20	3,20	3,20	3,20	3,20
Hidroquinona	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
DER 331	5,37	5,37	5,37	5,37	5,37
Lionol Green 2Y-301	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Componente de agente de curado (total)	16,03	16,03	16,03	16,03	16,03

ES 2 318 324 T3

Se aplica la formulación por medio de una aplicación de estampación con estarcido a la superficie de una placa recubierta con cobre y se seca en un horno de convección a 80°C durante 50 minutos. Se expone la superficie recubierta a luz UV (365 nm, 400 mJ/cm²) a través de una fotomáscara. Se eliminan las partes no expuestas del recubrimiento de la placa usando disolución acuosa de Na₂CO₃ al 1% de concentración a una presión de pulverización de 2 kg/cm² durante 60 segundos. Entonces se somete a termocurado el recubrimiento (150°C, 60 minutos).

Las siguientes pruebas se llevan a cabo en una aplicación de máscara de soldadura.

10 A. Superficie de recubrimiento sin pegajosidad tras el secado

El recubrimiento de superficie se clasifica como sin pegajosidad (tf) si la fotomáscara no muestra una superficie adhesiva tras la exposición a la luz.

15 B. Dureza tras el secado

Se aplica la formulación a una placa recubierta con cobre y secada previamente durante 5 minutos a temperatura ambiente. Después, se seca la placa durante 50 minutos en un horno de convección a 80°C y se enfría hasta temperatura ambiente. Se mide la dureza del recubrimiento determinando la dureza al lápiz. La dureza al lápiz establecida se basa en la dureza de un lápiz que, cuando se desplaza a lo largo de la superficie a un ángulo de 45° con una presión ligera, constante, no produce ningún daño visible a la superficie. La dureza de los lápices usados es 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, refiriéndose 6B al lápiz al más blando y 3H al más duro.

25 C. Fotorreactividad del recubrimiento

Se exponen placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 400 mJ/cm²) a través de una máscara y entonces se revelan. Se determina la fotorreactividad del recubrimiento usando una escala de sensibilidad de 21 de Stouffer (SSG21).

D. Adhesión del recubrimiento a la superficie de cobre

Se exponen placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 400 mJ/cm²) a través de una máscara. Tras el revelado, se somete a termocurado la superficie recubierta durante 60 minutos a 150°C. Se determina la adhesión del recubrimiento curado a la superficie de cobre llevando a cabo una prueba de sombreado. Para este fin, se marca en primer lugar la superficie recubierta con un patrón definido y entonces se presiona una cinta adhesiva (de la marca Scotch 9898) sobre el patrón resultante y se retira de nuevo (prueba de cinta adhesiva). La calidad de la adhesión se clasifica como:

- oo sin desprendimiento de los bordes del recubrimiento en las esquinas el patrón marcado
- o ligero daño a los bordes del recubrimiento en las esquinas del patrón marcado
- 45 x grave daño a los bordes del recubrimiento en las esquinas del patrón marcado
- xx el recubrimiento se retira completamente en las esquinas del patrón marcado.

50 E. Resistencia a disolvente

Se incuban placas recubiertas, secadas, reveladas y termocuradas a temperatura ambiente durante 10 minutos en CH₂Cl₂. El estado del recubrimiento tras la incubación se clasifica tal como sigue por medio de medición de la dureza al lápiz:

- 55 oo la dureza al lápiz de la superficie recubierta corresponde a la medida antes de la incubación
- o ligera desviación de la dureza al lápiz tras la incubación
- 60 x considerable desviación de la dureza al lápiz tras la incubación
- xx formación de ampollas, hinchamiento y delaminación del recubrimiento a partir de la superficie.

65

ES 2 318 324 T3

F. Resistencia al recubrimiento de superficie de Ni-Au químico

Se lleva a cabo un recubrimiento de superficie de Ni-Au químico de placas procesadas mediante métodos normalizados (Shipley, Atotech). Se determinan las disminuciones en la adhesión de la máscara de soldadura a la superficie de cobre llevando a cabo una prueba de cinta adhesiva (véase D) y se clasifican tal como sigue:

- oo sin disminuciones en la adhesión
- o ligeras disminuciones en la adhesión
- x considerables disminuciones en la adhesión
- xx pérdida total de la adhesión.

G. Estabilidad frente a procedimientos de soldadura

En primer lugar, se sumergen placas recubiertas, secadas, expuestas, reveladas y termocuradas en fundente (colofonia al 25% en isopropanol). Entonces se secan las placas durante 60 segundos y se sumergen tres veces durante 10 segundos cada vez en un baño de soldadura (288°C). Después, se clasifica el estado del recubrimiento tal como sigue:

- oo sin cambio en la superficie recubierta
- o ligero cambio en la superficie recubierta
- x considerable cambio, grietas en la superficie recubierta
- xx formación de ampollas, hinchamiento y delaminación de la superficie recubierta.

H. Resolución

Se exponen las placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 400 mJ/cm²) a través de una máscara y entonces se revelan. Se determina la resolución usando una escala de resolución de Stouffer (SRG).

I. Prueba de cocedor a presión

Se exponen placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 400 mJ/cm²) a través de una máscara, se revelan, se curan durante 1 hora a 150°C y entonces se incuban durante 72 horas en un cocedor a presión a 120°C y 1,5 bares. Entonces se clasifica el estado de la superficie del recubrimiento tal como sigue:

- oo sin cambio en la superficie recubierta
- o Ligero cambio en la superficie recubierta
- x considerable cambio en la superficie recubierta
- xx Formación de ampollas, hinchamiento y delaminación de la superficie recubierta.

J. Decapado

Se exponen placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 400 mJ/cm²) a través de una máscara, se revelan, se curan durante 1 hora a 150°C y entonces se incuban en una disolución acuosa de KOH al 50% de concentración a 90°C. Tras intervalos de tiempo definidos, se retiran las placas de la disolución, y si fuera necesario, se cepillan con un cepillo usando 20 pasadas del cepillo. Las placas se clasifican como decapadas si la máscara de soldadura se ha retirado completamente tanto del material laminado como de las bandas de cobre.

K. Prueba de flexión de Erichsen

Se determinó la resistencia a la flexión de los recubrimientos por medio de un aparato Erichsen 202C según la norma DIN 53156.

L. Almacenamiento en condiciones de choque térmico

Se exponen placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 400 mJ/cm²) a través de una máscara, se revelan, se curan durante 1 hora a 150°C y entonces se someten a almacenamiento en condiciones de choque térmico durante 100 ciclos (-65°C, 15 minutos (min.) / +125°C, 15 min. o -55°C, 30 min. / +125°C, 30 min.).

ES 2 318 324 T3

TABLA

Resultados con las formulaciones del ejemplo C1

Prueba	Formu- lación C1a	Formu- lación C1b	Formu- lación C1c	Formu- lación C1d	Formu- lación C1e (Compa- ración)
Superficie sin pegajosidad	tf	tf	tf	tf	tf
Foto- sensibilidad SSG (400 mJ/cm ²)	11	13	11	14	12
Adhesión al cobre	oo	oo	oo	oo	o
Resistencia a disolvente	oo	oo	oo	oo	oo
Resistencia a Ni-Au	oo	oo	oo	oo	o
Estabilidad frente a procedimiento de soldadura	oo	o	oo	oo	x
Resolución (SRG, molino)	1,5	1,2	1,0	1,0	1,7
Prueba de cocedor a presión	o	oo	o	No determinado	x
Erichson (mm)	1,4	1,0	1,0	1,8	0,35
Decapado (min.)	15	45	15	15	>60
Dureza al lápiz tras el secado	B	2B-3B	B	B-2B	4B
Almacenamiento en condiciones de choque térmico	0 > 100	100 > 200	0 > 100	250 > 500	0 > 100

ES 2 318 324 T3

Ejemplo C2

Capa protectora líquida frente al ataque con ácido

- 5 Se mezclan los constituyentes mencionados en la tabla y se procesan usando un aparato Dispermat (200 rpm, 60°C, 30 min.) para dar una disolución homogénea y se filtran (tamaño de poro del filtro: 2).

10

TABLA

Formulaciones para una capa protectora líquida frente al ataque con ácido

15

20

25

30

35

40

45

	Formulación C2a	Formulación C2b (Comparación)
Resina B2	74,66	
Resina Scripset		74,66
Ebecryl 220	2,96	2,96
Ebecryl 350	0,23	0,23
Irgacure 907	2,52	2,52
Rheomet 4	0,23	0,23
SR454	6,76	6,76
Mitsui UV blue 236	0,05	0,05
BYK 330	0,05	0,05
2,4-Isopropiltioxantona	1,26	1,26
2,6-Di-terc-butil-p-cresol	0,02	0,02
Total	100	100

50

Se aplica la formulación a un material laminado epoxídico reforzado con fibra de vidrio recubierto con cobre por medio de una recubridora de rodillo horizontal. Se secan las placas recubiertas en un horno de convección a 80°C durante 3 minutos y entonces se exponen a través de una máscara a través de luz UV (365 nm, 120 mJ/cm²). El espesor de capa (9-11 µm) del recubrimiento se mide usando un isoscopio (Fischer). Las partes no reticuladas del recubrimiento se retiran con disolución acuosa de Na₂CO₃ al 1% a una presión de pulverización de 2,0 kg/cm² durante 60 segundos. Se retira el cobre no recubierto de las placas usando disolución de ataque con ácido (HCl acuoso 2-3 N, 80 - 140 g de cobre/l) a una presión de pulverización de 2 bares.

55

Se llevan a cabo las siguientes pruebas con el fin de determinar las propiedades de las formulaciones en una aplicación de capa protectora líquida frente al ataque con ácido. Todas las pruebas se llevan a cabo en comparación con una formulación de referencia como patrón interno.

60

1. Dureza tras el secado

65

Se aplica la formulación a una placa recubierta con cobre y secada previamente durante 5 minutos a temperatura ambiente. Después, se seca la placa durante 3 minutos en un horno de convección a 80°C y se enfría hasta temperatura ambiente. Se mide la dureza del recubrimiento determinando la dureza al lápiz. La dureza al lápiz indicada se refiere a la dureza de un lápiz que, si se desplaza a lo largo de la superficie a un ángulo de 45° con presión ligera, constante, no produce ningún daño visible a la superficie. La dureza de los lápices usados es 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, refiriéndose 6B al lápiz más blando y 3H al más duro.

ES 2 318 324 T3

2. Dureza en el revelador

Tras la exposición a luz UV, se coloca la placa de cobre recubierta en una disolución reveladora durante un minuto a 30°C. Se retira la placa de este baño, y se determina la dureza al lápiz de la superficie húmeda tal como se describió en el punto 1.

3. Fotorreactividad del recubrimiento

Se exponen placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 120 mJ/cm²) a través de una máscara. Se determina la fotorreactividad del recubrimiento usando una escala de sensibilidad de 21 de Stouffer (SSG21).

4. Resolución

Se exponen placas recubiertas y secadas a luz UV (365 nm, 120 mJ/cm²) a través de una máscara. Se determina la resolución usando una escala de resolución de Stouffer (SRG).

5. Revelado

Se introduce una placa recubierta y secada en un baño con agitación cuidadosa que contiene disolución reveladora (Na₂CO₃ acuoso al 1% de concentración) a una temperatura de 30°C, y se mide el tiempo requerido para que el recubrimiento comience a separarse de la placa.

6. Capacidad de decapado

Se introduce una placa recubierta, secada y expuesta en un baño con agitación vigorosa que contiene disolución de decapado (NaOH acuoso al 4% de concentración) a una temperatura de 45°C, y se mide el tiempo requerido para que el recubrimiento comience a separarse de la placa.

7. Ataque con ácido

Se evalúa la calidad de las bandas de cobre tras el ataque con ácido tanto mediante microscopía óptica como mediante microscopía electrónica.

Criterios de evaluación:

- oo líneas rectas de espesor de cobre constante
- o líneas rectas con ligeras desviaciones en el espesor de cobre
- x líneas onduladas de espesor de cobre constante
- xx líneas onduladas con ligeras desviaciones en el espesor de cobre.

TABLA

Resultados del ejemplo C2

Prueba	Formulación C2a	Formulación C2b (Comparación)
Dureza al lápiz en revelador	B	>5B
Fotosensibilidad (SSG)	9	5
Resolución SRG (molino)	<0,5	<0,5
Velocidad de revelado (s)	60	60
Capacidad de decapado (s)	60	60
Ataque con ácido	oo	o

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano reticulable lineal obtenido a partir de monómeros que comprenden

- a) al menos un diisocianato que tiene de 2 a 30 átomos de carbono,
- b) al menos un diol alifático o cicloalifático que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, a cuya cadena carbonada está covalentemente unido al menos un grupo carboxilo, y algunos o todos de dichos grupos carboxilo se han esterificado con un alcohol C₃-C₈ olefínicamente insaturado o con el éster glicídico de un ácido carboxílico C₃-C₈ olefínicamente insaturado; y

conteniendo el poliuretano adicionalmente radicales de al menos un diol alifático, cicloalifático o cicloalifático-alifático, de al menos un oxa-alquilenglicol oligomérico o polimérico, de un poliesterdiol, policarbonatodiol, polilactonadiol o de un diol a base de polibutadieno o poliisopreno.

2. Composición que comprende

- a) un poliuretano reticulable según la reivindicación 1,
- b) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos, o
- c) un fotoiniciador, o
- d) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos y un fotoiniciador, y
- e) opcionalmente un diluyente.

3. Composición según la reivindicación 2, que contiene adicionalmente f) un aglutinante polimérico.

4. Composición según las reivindicaciones 2 ó 3, que contiene adicionalmente agentes de reticulación que pueden reaccionar con los grupos carboxilo.

5. Composición según la reivindicación 4, en la que el agente de reticulación es un poliepóxido que tiene al menos 2 grupos epóxido en la molécula.

6. Composición según la reivindicación 5, que contiene adicionalmente un ácido policarboxílico o anhídridos carboxílicos para la reticulación térmica de los poliepóxidos.

7. Pieza moldeada que comprende la composición curada según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6.

8. Material en el que al menos una superficie está recubierta con una composición curada, opcionalmente fotoestructurada según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6.

9. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6 como material de moldeo para la producción de piezas moldeadas, como material de recubrimiento para recubrir superficies, como adhesivo para unir materiales o como capa protectora frente al ataque con ácido o máscaras de soldadura, para rellenar huecos o rellenar cavidades o como dieléctrico líquido en la producción de placas de circuito.

10. Procedimiento para la producción de máscaras de soldadura sobre un circuito impreso, que comprende las etapas

- a) recubrir una placa de circuito con la composición fotorreticulable según las reivindicaciones 1 a 6,
 - a2) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos, o
 - a3) un fotoiniciador, o
 - a4) un iniciador para la reticulación térmica de los grupos olefínicos y un fotoiniciador, y
 - a5) opcionalmente un diluyente,
- b) secar la capa sobre el sustrato,
- c) exposición como imagen de la capa secada bajo una fotomáscara negativa o por medio de inscripción láser,
- d) tratamiento de la capa recubierta con un revelador para eliminar las partes no expuestas, y
- e) opcionalmente termocurar la capa revelada.