



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 060**

51 Int. Cl.:
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03783227 .6**
86 Fecha de presentación : **07.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1570000**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Composición de resina epoxídica conteniendo oligomero fosfonato ignífugo reactivo y carga.**

30 Prioridad: **08.11.2002 US 425196 P**

73 Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
Velperweg 76, Postbus 9300
6800 SB Arnhem, NL

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

72 Inventor/es: **Levchik, Sergei y**
Buczek, Mark

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

74 Agente: **No consta**

ES 2 273 060 T3

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

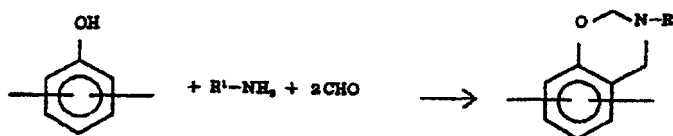
DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxídica conteniendo oligomero fosfonato ignífugo reactivo y carga.

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica que se puede utilizar, por ejemplo, en tarjetas de circuito impreso para aplicaciones electrónicas, y que representa una novedosa mejora, por ejemplo respecto al tipo de composiciones descritas en la memoria de patente japonesa n° 2001/302.879 de Shin Kobe Electric Manufacturing Co. Ltd./Hitachi Chemical Co. Ltd.

La composición objeto de la presente invención tiene como uno de los componentes esenciales una resina epoxídica. Este componente está presente desde aproximadamente un 20% hasta aproximadamente un 50% en peso respecto al peso total de la composición. Este componente es preferentemente una resina epoxídica que no contiene halógenos, tal como un bisfenol tipo A de resina epoxídica, u otras resinas de este tipo general que tienen utilidad para la fabricación de tarjetas de circuito impreso u otros materiales de sustrato electrónicos de este tipo (resinas epoxi bisfenol F, epoxi novolak fenólico, epoxi novolak cresol, y/o epoxi novolak bisfenol A). Se pueden emplear mezclas compatibles de cualquiera de estas resinas.

Un componente adicional para las composiciones objeto de la presente invención es una resina polibenzosacina, en una cantidad de hasta aproximadamente un 50% en peso referido al peso total de la composición, preferentemente desde aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 20% en peso. Esta composición es una resina termoendurecible que contiene un anillo de dihidrobenzoxacina que está formado por la reacción representada a continuación:



Este componente y su proceso de fabricación se describe con detalle en la patente US n° 5.945.222 (en la columna 2, línea 59 hasta columna 3, línea 62).

El siguiente componente opcional adicional de la composición objeto de la presente invención es un agente de coendurecimiento para el(los) componente(s) de resina antes mencionado(s). Pueden notificarse mezclas de agentes coendurecedores compatibles. Este agente coendurecedor estará presente en aproximadamente un 0% hasta aproximadamente un 20% en peso del peso total de la composición, preferentemente desde aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 15% en peso. Como agentes coendurecedores representativos se incluyen fenol-formaldehído, cresol-formaldehído, novolac, novolac/melamina, novolac fosforilado, resinas novolac modificadas con triazina, di-cianidamida y similares.

Las composiciones objeto de la invención contienen también uno o más materiales de carga inorgánicos, desde aproximadamente un 10% hasta aproximadamente un 50% en peso. El material o materiales de carga se pueden elegir de cargas conocidas tales como: talco, sílice, alúmina, hidróxido de alúmina, hidróxido de magnesio, borato de zinc y similares. Un material preferido para este uso es el trihidrato de alúmina.

Mientras que la solicitud de patente n° WO 03/029258 publicada por PCT enseña que las resinas epoxídicas pueden contener un fosfonato oligómero con terminación hidroxilo, como ignífugo, dicha solicitud de PCT generalmente muestra que el nivel de ese fosfonato ha de estar en las proximidades desde aprox. un 20% hasta aprox. un 30% en peso de la resina epoxídica o superior, para conseguir unos resultados aceptables. En estas composiciones no se menciona el empleo de ningún material de carga. De acuerdo con la presente invención, la presencia adicional de un material de carga ha permitido utilizar cantidades menores del aditivo fosfonato. En la tabla 1 que figura a continuación, el ejemplo 7 muestra que solamente se necesitaba un 10% de fosfonato. El empleo del material de carga permite la producción de una composición epoxídica suficientemente ignífuga, a pesar de emplearse cantidades menores del ignífugo de fosfonato, al tiempo que sigue obteniéndose un producto con buenas propiedades físicas (tales como superior Tg, mejor estabilidad hidrolítica, etc.).

Cada uno de los componentes anteriores de la presente invención son conocidos individualmente por las personas que cuentan con conocimientos ordinarios en el arte como potenciales componentes de composiciones epoxídicas del presente tipo, y hasta la fecha se han venido empleando en diversas combinaciones, tal como por ejemplo en la antes mencionada publicación de patente japonesa n° 2001/302.879.

El agente endurecedor de fosfonato reactivo que forma aquí un aditivo novedoso y esencial, en comparación con las soluciones del arte anterior que se basaban en diversas combinaciones de los componentes antes descritos, está presente desde aprox. un 3% hasta aprox. un 40% en peso del peso total de la composición, preferentemente desde aprox. un 5% hasta aprox. un 20% en peso. Este agente endurecedor ignífugo descrito con mayor detalle en la publicación de patente internacional PCT n° WO 03/029258, es un fosfonato oligómero que comprende la unidad repetitiva - OP(O)(R)-O-arilene, y tiene un contenido de fósforo superior a aprox. un 12% en peso. Las especies de fosfonato en la

composición comprenden las que contienen grupos terminales -OH así como también posiblemente las que no tienen grupos terminales -OH. El grupo R preferido es metilo, pero puede ser cualquier grupo alquílico inferior.

“Arlene” se refiere a cualquier radical de un fenol dihidrico. El fenol dihidrico deberá tener preferentemente sus dos grupos hidroxilo en posiciones no adyacentes. Como ejemplos de éstos se incluyen los resorcinolos; hidroquinonas y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, y 4,4'-bisfenol, fenoltaleina, 4,4'-tiodifenol o 4,4'-sulfonildifenol. El grupo arilene puede ser 1,3-fenilene, 1,4-fenilene o una unidad bisfenol diradical, pero es preferentemente 1,3-fenilene.

Este componente para la composición de resina epoxídica objeto de esta invención se puede preparar tal como se describe en la solicitud de patente PCT 03/029258, por una de entre múltiples vías: (1) la reacción de un RPOCl_2 con HO-Aril-OH o una sal de ésta, siendo R alquilo inferior, preferentemente metilo; (2) la reacción de difenil alquilfosfonato, preferentemente metilfosfonato, con HO-arilene-OH en condiciones de transesterificación; (3) la reacción de un fosfito oligómero con unidades repetidas de la estructura $-\text{OP}(\text{OR}')-\text{O-Arlene}$, con un catalizador de reordenación Arbuzov, siendo R' alquilo inferior, preferentemente metilo; o (4) la reacción de un fosfito oligómero con las unidades repetidas que tengan la estructura $-\text{OP}(\text{O-Ph})-\text{O-arilene}$, con trimetil fosfito y un catalizador de Arbuzov, o con dimetil metilfosfonato, y opcionalmente un catalizador Arbuzov. Los grupos terminales -OH, si están unidos al arilene, se pueden producir teniendo un exceso molar controlado del OH-arilene-OH en el medio de reacción. Los grupos terminales -OH, si son del tipo ácido (P-OH) se pueden formar mediante reacciones hidrolíticas. Se prefiere que los grupos terminales de los oligómeros sean principalmente tipos- arilene-OH.

La composición de resina epoxídica objeto de la presente invención puede contener también aditivos opcionales, incluyendo los siguientes tipos de materiales: aditivos de refuerzo de fibra y/o tela; agentes de desmoldeo, colorantes y similares.

Ejemplos

Materiales

Epoxi - resina epoxídica tipo bisfenol A

Novolac - resina de fenol-formaldehído (tipo novolac) (agente endurecedor auxiliar)

Melamina - novolac - copolímero de fenol, melamina y formaldehído (agente endurecedor auxiliar)

Fosfor - novolac - resina de fenol formaldehído fosforilada (agente endurecedor auxiliar)

ATH - trihidrato de aluminio

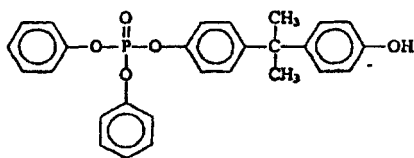
Fosfonato - agente endurecedor de fosfonato reactivo, en el que “arilene” es resorcinol

DICY - dicianidamida (agente endurecedor auxiliar)

AMI-2 - 2-metillimidazola (catalizador)

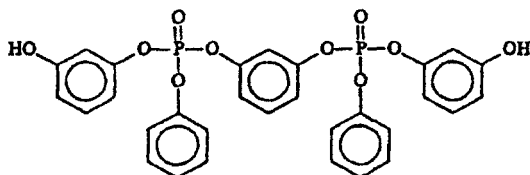
BDP - bisfenol A bis(difenil fosfato) marca de Akzo Nobel FYROFLEX BDP

BDP(OH) - Bisfenol A difenilfosfato



preparado tal como se describe en la patente U.S. n° 3.090.799.

RDP(OH)₂ resorcinol bis(fenilresorcinil fosfato)



ES 2 273 060 T3

preparado tal como se describe en la patente U.S. n° 5.508.462.

Experimental

T_g - temperatura de transición vítrea medida en experimento TMA tal como se describe en el protocolo IPC-TM-650.

UL 94 - clasificación de la inflamabilidad de acuerdo con el protocolo vertical UL 94 (V-0, V-1, V-2).

PCT - tiempo de exposición al vapor en el ensayo de olla a presión según protocolo IPC-TM-650. La absorción de agua se midió después de retirar la muestra del autoclave.

Deslaminación - medida en experimentos TMA a 260 ó 288°C, tal como se describe en el protocolo IPC-TM-650.

CTE - coeficiente de dilatación térmica medida en experimentos TMA a las temperaturas inferiores y superiores a la transición vítrea (<T_g y >T_g respectivamente). Se siguió el protocolo IPC-TM-650.

Las tablas I y II que están reproducidas a continuación muestran una serie de formulaciones que representan realizaciones de la presente invención. La tabla III muestra un conjunto de formulaciones comparativas.

TABLA I

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Componente								
Epoxi, % en peso	45	45	40	40	40	40	40	40
Novolac, % en peso	10	10	5	5				
ATH, % en peso	25	25	35	35	35	30	50	50
Fosfonato, % en peso	20	20	20	20	25	30	10	9
DICY								1
AMI-2, % en peso	0,25	0,5	0,25		0,25	0,1	0,25	0,25
Propiedades físicas								
T _g , °C	130	130	110	120	140	110	120	130
Clasificación UL-94	Fallo	Fallo	V-1	V-0	Fallo	Fallo	V-0	V-0
PCT, tiempo (min)/supera (falla)	60/F	60/F	30/F	60/F	60/F	60/P	30/P	30/F
Absorción de agua, %	0,4	0,4	0,3	0,3	0,1		0,2	0,3
Deslaminación a 260°C, min			>60					
288°C, min			>60	>60	>60	>60	>60	
CTE, < T _g , 10 ⁶ mm			50	40	40		30	40
> T _g , 10 ⁶ mm			250	250	200		160	195

TABLA II

Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15	16
Componente								
Epoxi, % en peso	30	20	20	20	40	35	20	20
Novolac, % en peso	10	10	5	5				
Melamina-novolac, % en peso					15	10	10	5
PBZ, % en peso	15	15	15	15			15	15
ATH, % en peso	25	35	50	50	25	35	35	50
Fosfonato, % en peso	20	20	10	10	20	20	20	10
AMI-2, % en peso	0,25	0,25	0,25		0,25	0,25	0,25	0,25

ES 2 273 060 T3

Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15	16
Propiedades físicas								
T _g , °C		140	150	190	130	120	160	
Clasificación UL-94	Fallo	V-1	V-0	V-0	Fallo	V-1	V-1	V-0
PCT, tiempo (min)/supera (falla)	60/P	90/P	90/P	90/F	120/P	120/P	90/P	90/F
Absorción de agua, %	0,8	1,2	0,3	0,5	1,0	0,9	1,2	0,2
Deslaminación a 260°C, min					5	5		
288°C, min		>60		>60			>60	
CTE, < T _g , 10 ⁶ mm		30	30	30	40	35	40	
> T _g , 10 ⁶ mm		160	130	160	160	200	165	

TABLA III (comparativa)

Ejemplo	17	18	19	20	21
Componente					
Epoxi, % en peso	40	35	35	35	35
Fósforo-novolac, % en peso	15	10			
Melamina-novolac, % en peso			10	10	10
BDP, % en peso			20		
BDP(OH), % en peso				20	
RDP(OH) ₂ , % en peso					20
Fosfonato, % en peso	20	20			
ATH, % en peso	25	35	35	35	35
AMI-2, % en peso	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Propiedades físicas					
T _g , °C		100	115	120	120
Clasificación UL-94	Fallo	V-1	Fallo	Fallo	Fallo
PCT, tiempo (min)/supera (falla)	60/F	60/F	30/F	60/F	120/P
Absorción de agua, %	0,4	0,4	0,2	0,3	0,6
Deslaminación a 260°C, min		>60			
288°C, min		20	>60	>60	>60
CTE, < T _g , 10 ⁶ mm		50	50	65	60
> T _g , 10 ⁶ mm		230	240	210	200

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de resina epoxídica que comprende una resina epoxídica; un agente endurecedor de fosfonato reactivo; una carga inorgánica; una resina polibenzoxacina; y un agente coendurecedor opcional.

2. Una composición según se reivindica en la reivindicación 1, donde la resina epoxídica comprende desde aproximadamente un 10% hasta aproximadamente un 50% en peso del peso total de la composición.

10 3. Una composición según se reivindica en la reivindicación 1, donde el agente endurecedor de fosfonato reactivo comprende desde aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 30% en peso referido al peso total de la composición.

15 4. Una composición según se reivindica en la reivindicación 1, donde la resina de polibenzoxacina comprende hasta aproximadamente un 50% en peso del peso total de la composición.

5. Una composición según se reivindica en la reivindicación 1, en la que el agente endurecedor comprende desde aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 20% en peso del peso total de la composición.

20 6. Una composición según se reivindica en la reivindicación 1, en la que la carga inorgánica comprende desde aproximadamente un 10% hasta aproximadamente un 50% en peso del peso total de la composición.

25 7. Una composición según la reivindicación 1, en la que la resina epoxídica comprende desde aproximadamente un 10% hasta aproximadamente un 50% en peso del peso total de la composición, el agente endurecedor de fosfonato reactivo comprende desde aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 30% en peso del peso total de la composición y la carga inorgánica comprende desde aproximadamente un 10% hasta aproximadamente un 50% en peso del peso total de la composición, y la resina benzoxacina comprende hasta aproximadamente un 50% en peso del peso total de la composición.

30 8. Una composición según se reivindica en la reivindicación 7, comprendiendo además un agente coendurecedor, en aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 20% en peso del peso total de la composición.

35 9. Una composición según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 8, en la que el agente coendurecedor está elegido de entre el grupo que consiste en composiciones de novolac, melamina-novolac y fósforo-novolac.

40

45

50

55

60

65