



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109535653 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

(21) 申请号 201811392536.7	<i>C08G 59/14</i> (2006.01)
(22) 申请日 2018.11.21	<i>B32B 17/04</i> (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	<i>B32B 27/04</i> (2006.01)
申请公布号 CN 109535653 A	<i>B32B 27/38</i> (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.03.29	<i>B32B 15/20</i> (2006.01)
(73) 专利权人 常熟生益科技有限公司	<i>B32B 15/04</i> (2006.01)
地址 215500 江苏省苏州市常熟市高新技术	<i>B32B 17/06</i> (2006.01)
产业开发区香园路99号	
(72) 发明人 马建 焦锋 陈诚 崔春梅	(56) 对比文件
何继亮 黄荣辉 杨宋 储正振	CN 106700081 A, 2017.05.24
(74) 专利代理机构 苏州翔远专利代理事务所	CN 107868228 A, 2018.04.03
(普通合伙) 32251	CN 106397909 A, 2017.02.15
代理人 陆金星	CN 106957453 A, 2017.07.18
(51) Int. Cl.	US 7700711 B2, 2010.04.20
<i>C08L 63/00</i> (2006.01)	Lin, Ching Hsuan等.Preparation,
<i>C08L 79/04</i> (2006.01)	thermal properties, morphology, and
<i>C08L 71/12</i> (2006.01)	microstructure of phosphorus-containing
<i>C08K 5/098</i> (2006.01)	epoxy/SiO ₂ and polyimide/SiO ₂
<i>C08K 7/14</i> (2006.01)	nanocomposites.《EUROPEAN POLYMER
<i>C08J 5/24</i> (2006.01)	JOURNAL》.2007,第43卷(第3期),
	审查员 董志瑞
	权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

含磷环氧树脂组合物及应用其制备的半固化片和层压板

(57) 摘要

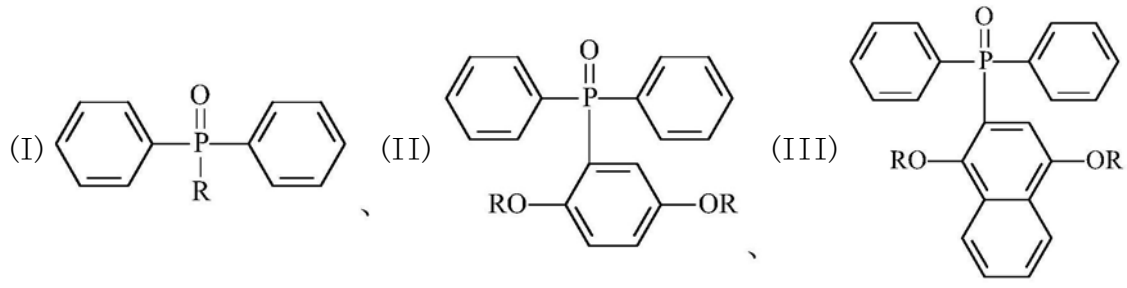
本发明公开了一种含磷环氧树脂组合物,以重量份计,包括:(A)磷化合物改性环氧树脂:100份;(B)固化促进剂:0~5份;(C)氰酸酯树脂:5~80份;(D)聚苯醚树脂:5~70份;(E)填料:0~100份。本发明的含磷环氧树脂组合物具有无卤阻燃、高耐湿热、低吸水性、高阻燃性、剥离强度高以及介电性能良好的特点;使用该树脂组合物制备的半固化片及层压板,其同时具有无卤阻燃、高耐湿热、低吸水性、高阻燃性、剥离强度高以及介电性能良好的特点,可以作为电子仪器用印制线路板。

CN 109535653 B

1. 一种含磷环氧树脂组合物,其特征在于,以重量份计,包括:

- (A) 磷化合物改性环氧树脂:100份;
- (B) 固化促进剂:0~5份;
- (C) 氰酸酯树脂:5~80份;
- (D) 聚苯醚树脂:5~70份;
- (E) 填料:0~100份;

所述磷化合物改性环氧树脂选自如下结构(I)、结构(II)和结构(III)中的任意一种或几种:



其中:R为
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{Si} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{EPOXY} \qquad \qquad \text{OR}_1 \\ \qquad \qquad \qquad \text{OR}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{OR}_3 \end{array}$$
 所述R的通式中,n为1~8的整数;R₁、R₂、R₃相同或

不同,分别为含有1~5个碳原子的烷基;EPOXY选自双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、邻甲酚醛环氧树脂、双酚A酚醛环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂、三官能酚型环氧树脂、四苯基乙烷环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、异氰酸酯型环氧树脂、芳烷基线型酚醛环氧树脂、脂环族类环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂中的一种。

2. 根据权利要求1所述的含磷环氧树脂组合物,其特征在于:所述磷化合物改性环氧树脂的磷含量为0.1~10%重量。

3. 根据权利要求1所述的含磷环氧树脂组合物,其特征在于:所述磷化合物改性环氧树脂的数均分子量为200~2000g/mol,环氧当量为100~1000g/eq。

4. 根据权利要求1所述的含磷环氧树脂组合物,其特征在于:所述氰酸酯树脂选自双酚A型氰酸酯、双酚F型氰酸酯、双环戊二烯型氰酸酯、酚醛型氰酸酯、四甲基双酚F型氰酸酯、双酚M型氰酸酯、双酚E型氰酸酯、含磷氰酸酯以及上述氰酸酯的预聚体中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的含磷环氧树脂组合物,其特征在于:所述聚苯醚树脂的数均分子量为500~5000g/mol,羟基当量为250~2500g/eq。

6. 根据权利要求1所述的含磷环氧树脂组合物,其特征在于:所述填料选自有机填料或无机填料;

所述无机填料选自熔融二氧化硅、结晶型二氧化硅、球型二氧化硅、空心二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、滑石粉、勃姆石、硼酸锌、粘土、云母、高岭土、氮化铝、氮化硼、碳化硅、硫酸钡、钛酸钡、钛酸锶、碳酸钙、硅酸钙和玻璃纤维粉中的一种或几种;

所述有机填料选自聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚或聚醚砜粉末中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的含磷环氧树脂组合物,其特征在于:所述固化促进剂选自咪唑类化合物、有机金属盐的一种或几种;

所述咪唑类化合物选自2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-异丙基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十二烷基咪唑和1-氰乙基-2-甲基咪唑中的一种或几种。

8. 一种采用如权利要求1~7所述的任一含磷环氧树脂组合物制作的半固化片,其特征在于:将权利要求1~7所述的任一树脂组合物用溶剂溶解制成胶液,然后将增强材料浸渍在上述胶液中,将浸渍后的增强材料加热干燥后,即可得到所述半固化片。

9. 一种层压板,其特征在于:在一张由权利要求8所述的半固化片的单面或双面覆上金属箔,或者将至少2张由权利要求8所述的半固化片叠加后,在其单面或双面覆上金属箔,热压成形,即可得到所述层压板。

10. 根据权利要求9所述的层压板,其特征在于:所述金属箔为铜、铝、镁、镍、铁以及这些金属的合金或复合金属箔。

含磷环氧树脂组合物及应用其制备的半固化片和层压板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含磷环氧树脂组合物及应用其制备的半固化片和层压板,属于电子材料技术领域。

背景技术

[0002] 现有技术中,传统溴化阻燃剂如溴化环氧树脂、四溴双酚A等,阻燃性优异,且价格相对低廉,一直以来是普通FR-4覆铜板的主要阻燃剂。但是,随着人们生活质量和安全意识的提高,人们对身边电子产品的安全性要求越来越高。含溴阻燃剂在燃烧过程中产生二噁英、多溴二苯并呋喃等刺激性、腐蚀性的有毒气体溴化氢,危害人们的健康并造成污染。此外,由于含溴阻燃剂中的碳溴键的键能较弱,导致其热分解温度较低,在高性能覆铜板应用中存在明显不足。目前,阻燃剂的发展方向日益趋于无卤化,各国阻燃材料制造商开始以严谨的态度对待溴化阻燃剂在高聚物中的应用,无卤阻燃剂,特别是磷系阻燃剂逐渐成为主流。其中以DOP0 (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphanthrene-10-oxide)最为重要,在印刷电路板走入高频化后,可以获得良好的阻燃性能和介电性能。但是,由于DOP0环在高温高湿或碱性条件下存在水解问题,水解产生的磷酸会腐蚀铜线路,例如含磷环氧树脂或含磷阻燃剂中的P-O-C键结水解后形成P-OH键结,该残酸或水解后产生的酸会使金属面或金属线腐蚀产生金属离子迁移,影响电路板或封装后的电气性能。

[0003] 中国发明专利申请CN101357999公开了一种含DPO结构的环氧树脂,并与含DOP0结构的环氧树脂进行了比较,得出DPO环氧树脂具有更好的耐湿热性,但是,实际应用中发现:DPO环氧树脂的剥离强度低、阻燃性相对较差、介电性能稍差,不能满足高性能覆铜板的要求。

[0004] 另一方面,现有技术中的添加型阻燃剂都是物理共混于树脂体系中,无法与树脂发生反应,从而导致树脂体系的吸水率较高、耐热性差。

[0005] 此外,现有技术中采用的聚苯醚是一种高性能的树脂,由于其分子链良好的对称性、较小的分子间作用力以及较高的芳基比例,使其具有优异的介电性能,即低介电常数和介电损耗,可以很好地满足高频应用对材料介电性能的要求。同时,聚苯醚还具有较高的玻璃化转变温度,低吸水率和优异的抗冲击特性等,在高频层压板材料中具有广阔的应用前景。但是,大分子量($>10000\text{g/mol}$)的聚苯醚树脂存在溶解性差、与环氧树脂相容性不佳、熔融粘度高等问题,造成制作的层压板出现耐热性不足、粘结性低、尺寸稳定性差等现象,严重影响了其使用可靠性。中国发明专利20111015600.5公开了一种含有含磷低分子量聚苯醚树脂、环氧树脂、氰酸酯树脂的热固性树脂组合物,使用其制备了具有优异的低介电常数和介电损耗的层压板,但是,其剥离强度偏低($\leq 1.0\text{N/mm}$),无法满足高性能电子基板材料的制造工艺要求。

[0006] 鉴于上述问题,开发一种无卤阻燃并且兼具高耐湿热、低吸水率、高阻燃性、剥离强度高以及介电性能好的含磷环氧树脂组合物、以及使用其制作的半固化片及层压板,显然具有积极的现实意义。

发明内容

[0007] 本发明的发明目的是提供一种含磷环氧树脂组合物及应用其制备的半固化片和层压板。

[0008] 为达到上述发明目的,本发明采用的技术方案是:一种含磷环氧树脂组合物,以重量份计,包括:

[0009] (A) 磷化合物改性环氧树脂:100份;

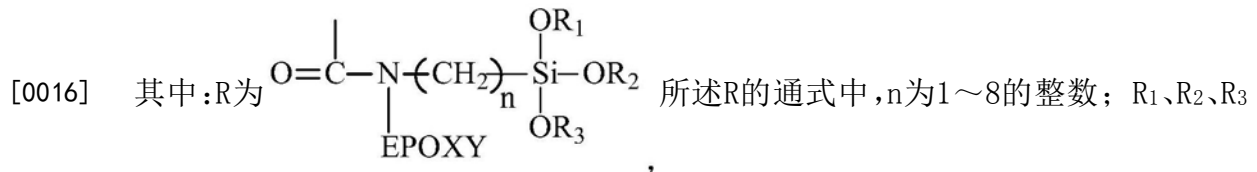
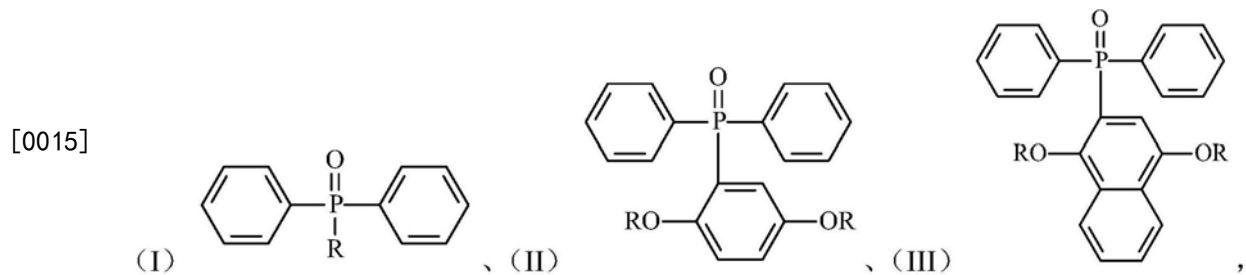
[0010] (B) 固化促进剂:0~5份;

[0011] (C) 氰酸酯树脂:5~80份;

[0012] (D) 聚苯醚树脂:5~70份;

[0013] (E) 填料:0~100份;

[0014] 所述磷化合物改性环氧树脂选自如下结构(I)、结构(II)和结构(III)中的任意一种或几种:



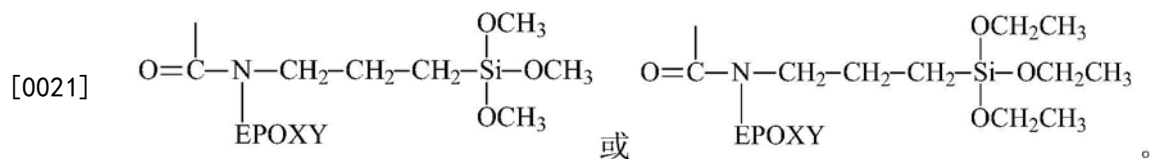
相同或不同,分别为含有1~5个碳原子的烷基;EPOXY选自双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、邻甲酚醛环氧树脂、双酚A酚醛环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂、三官能酚型环氧树脂、四苯基乙烷环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、异氰酸酯型环氧树脂、芳烷基线型酚醛环氧树脂、脂环族类环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂中的一种。

[0017] 优选地,EPOXY为双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂或双环戊二烯型环氧树脂。更优选地,EPOXY为联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂或双环戊二烯型环氧树脂。

[0018] 所述R的通式中,n为1~8的整数,例如,n为2、3、4、5、6或7。

[0019] 优选的,R₁、R₂、R₃相同,均为甲基、乙基或丙基。

[0020] 上述技术方案中,更优选地,所述R基为



[0022] 优选的,所述磷化合物改性环氧树脂的磷含量为0.1~10%重量。所述磷含量可以是0.5%、0.8%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、9.5%。优选为1.0~5.0%。

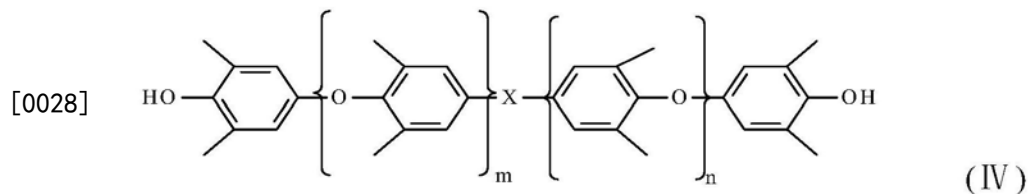
[0023] 优选的,所述磷化合物改性环氧树脂的数均分子量为200~2000g/mol,环氧当量为100~1000g/eq。

[0024] 所述磷化合物改性环氧树脂的数均分子量为300g/mol、400g/mol、500g/mol、700g/mol、1000g/mol、1200g/mol、1300g/mol、1500g/mol、1600g/mol、1700g/mol、1800g/mol、1900g/mol。优选为400~1600g/mol。

[0025] 所述环氧当量为120g/eq、160g/eq、180g/eq、200g/eq、300g/eq、400g/eq、500g/eq、600g/eq、700g/eq、800g/eq、850g/eq、900g/eq、950g/eq、970g/eq、980g/eq、990g/eq。优选为200~800g/eq。

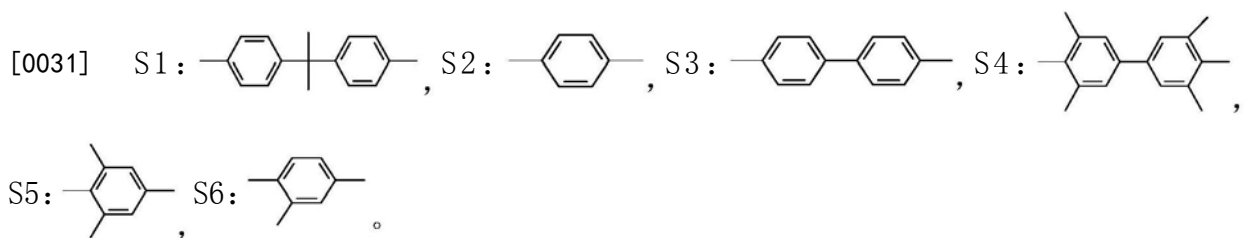
[0026] 上述技术方案中,所述氰酸酯树脂选自双酚A型氰酸酯、双酚F型氰酸酯、双环戊二烯型氰酸酯、酚醛型氰酸酯、四甲基双酚F型氰酸酯、双酚M型氰酸酯、双酚E型氰酸酯、含磷氰酸酯以及上述氰酸酯的预聚体中的一种或几种。优选地,氰酸酯的量可以是6份、8份、10份、15份、20份、25份、30份、35份、40份、45份、50份、55份、60份、65份、70份、75份、79份。

[0027] 上述技术方案中,所述聚苯醚为具有以下结构的聚苯醚或其改性聚苯醚:



[0029] 式中,m、n应调整到使聚苯醚树脂的分子量在500~5000g/mol的范围内;

[0030] X为—O—R—O—,R为S1、S2、S3、S4、S5或S6,



[0032] 所述改性聚苯醚选自烯丙基改性聚苯醚、苯乙烯改性聚苯醚、丙烯酸酯改性聚苯醚、乙烯苄基改性聚苯醚中的一种或几种,其含量为以组分(A)磷化合物改性环氧树脂100份计,含有5~70份。

[0033] 优选地,聚苯醚的量可以是6份、8份、10份、15份、20份、25份、30份、35份、40份、45份、50份、55份、60份、65份、69份。

[0034] 上述技术方案中,还包含除了组分(A)以外的环氧树脂、改性或不改性的双马来酰亚胺树脂、硅烷树脂中的至少一种。

[0035] 所述除了组分(A)以外的环氧树脂选自双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、邻甲酚醛环氧树脂、双酚A酚醛环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂、三官能酚型环氧树脂、四苯基乙烷环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、异氰酸酯型环氧树脂、芳烷基线型酚醛环氧树脂、脂环族类环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、含磷环氧树脂中的任意一种或者几种。在本发明中,其他环氧树脂占组分(A)环氧树脂的重量百分比为1~150%。

[0036] 所述改性双马来酰亚胺树脂为烯丙基改性双马来酰亚胺树脂、氨基改性双马来

酰亚胺树脂或氰酸酯改性双马来酰亚胺树脂(BT树脂),其中,优选为烯丙基改性双马来酰亚胺树脂;优选的,所述烯丙基改性双马来酰亚胺的数均分子量为2000~5000g/mol,其含量为:以组分(A)100份计,含有1~50份。

[0037] 上述技术方案中,所述填料选自有机填料或无机填料;

[0038] 所述无机填料选自熔融二氧化硅、结晶型二氧化硅、球型二氧化硅、空心二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、滑石粉、勃姆石、硼酸锌、粘土、云母、高岭土氮化铝、氮化硼、碳化硅、硫酸钡、钛酸钡、钛酸锶、碳酸钙、硅酸钙和玻璃纤维粉中的一种几种;

[0039] 所述有机填料选自聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚或聚醚砜粉末中的一种或几种。

[0040] 优选地,所述填料的粒径中度值为1~15微米,优选的,填料的中度值为1~10微米。最优选的,所述填料为经过表面处理的二氧化硅。

[0041] 优选地,以有机固形物按100重量份计,本发明所述填料的添加量为0~100重量份,且包括0重量份,优选1重量份、5重量份、10重量份、15重量份、20重量份、25重量份、30重量份、35重量份、40重量份、45重量份、50重量份、55重量份、60重量份、65重量份、70重量份、75重量份、80重量份、85重量份、90重量份、95重量份、100重量份。

[0042] 上述技术方案中,所述固化促进剂选自咪唑类化合物、有机金属盐的一种或几种;

[0043] 所述咪唑类化合物选自2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-异丙基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十二烷基咪唑和1-氰乙基-2-甲基咪唑中的一种或几种。

[0044] 所述有机金属盐选自乙酰丙酮钴、乙酰丙酮铜、乙酰丙酮铁、辛酸锌、辛酸钴、环烷酸钴、环烷酸锌中的一种或几种。

[0045] 优选地,以有机固形物按100重量份计,固化促进剂含有0~5份,且包括0重量份,可以是0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5或5.0份。

[0046] 本发明同时请求保护一种采用含磷环氧树脂组合物制作的半固化片,将上述树脂组合物用溶剂溶解制成胶液,然后将增强材料浸渍在上述胶液中,将浸渍后的增强材料加热干燥后,即可得到所述半固化片。例如,可以采用玻纤布浸渍该胶液,然后在80~170℃下烘烤1~10分钟制备得到半固化片。

[0047] 所述溶剂选自丙酮、丁酮、甲基异丁酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙二醇甲醚、丙二醇甲醚、甲苯、二甲苯的一种或几种。

[0048] 上述技术方案中,所述树脂组合物还可以含有各种添加剂,作为具体例,可以举出抗氧剂、热稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、颜料、着色剂或润滑剂等。这些各种添加剂可以单独使用,也可以两种或者两种以上混合使用。

[0049] 本发明同时请求保护一种层压板,在一张上述半固化片的单面或双面覆上金属箔,或者将至少2张半固化片叠加后,在其单面或双面覆上金属箔,热压成形,即可得到所述层压板。例如,可以在0.2~5MPa压力和180~250℃温度下压制2~4小时而成。

[0050] 优选的,所述金属箔为铜、铝、镁、镍、铁以及这些金属的合金或复合金属箔。用来制作层压板的铜箔,特别适合使用电解铜箔。

[0051] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0052] 1. 本发明开发了一种新的含磷环氧树脂组合物,采用了结构非常特殊的磷化合物改性环氧树脂,可以使环氧树脂实现P、N以及Si的协同阻燃,从而大大降低磷元素的使用量,进而降低体系的吸水率、提升体系的阻燃效率;而随着体系中P含量的减少,可以使体系实现低吸水率,这也导致了体系的介电特性更加优异;

[0053] 2. 本发明的环氧树脂组合物中因为磷化合物改性环氧树脂中的磷化合物的结构中引入了异氰酸酯基,可以一定程度上提升改性环氧树脂的剥离强度;

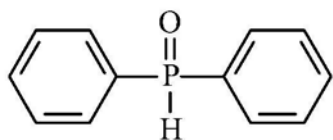
[0054] 3. 本发明的环氧树脂组合物中因为磷化合物改性环氧树脂中的磷化合物中含有硅氧键,在环氧树脂固化过程中,可以形成硅氧键网状结构,从而限制了整个环氧树脂固化物的移动,从而一定程度上提升了改性环氧树脂的Tg;从而提高了体系的耐热性能;

[0055] 4. 实验表明,本发明的含磷环氧树脂组合物具有无卤阻燃、高耐湿热、低吸水率、高阻燃性、剥离强度高以及介电性能良好的特点;使用该树脂组合物制备的半固化片及层压板,其同时具有无卤阻燃、高耐湿热、低吸水率、高阻燃性、剥离强度高以及介电性能良好的特点,可以作为电子仪器用印制线路板;

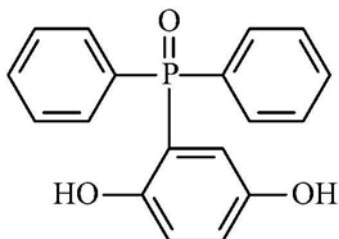
[0056] 5. 本发明采用磷化合物改性环氧树脂为主体,采用氰酸酯树脂和聚苯醚树脂为复合固化剂,有效改善了氰酸酯树脂的耐湿热性和体系的介电性能,同时提高了体系的剥离强度,并取得了意想不到的效果,得到了性能优良的半固化片和层压板。

具体实施方式

[0057] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

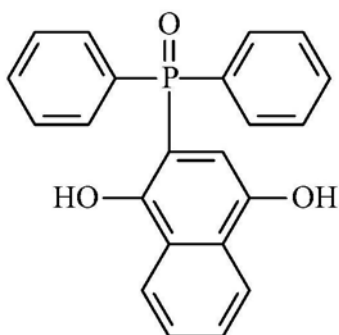


(4) DPO



[0058]

(5) DPO-HQ



(6) DPO-NQ

[0059] 合成例1:

[0060] 将DPO(结构式4) 20.2g,与3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷20.5g, 二氯甲烷70g, 三乙胺0.2g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应 釜中,升温至110℃,反应8小时,减压蒸馏除去二氯甲烷,得粉末DPO-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0061] 合成例2:

[0062] 将DPO-HQ(结构式5) 31g,与3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷41g, 二甲苯100g,三乙胺0.25g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应 釜中,升温至140℃,反应6小时,减压蒸馏除去二甲苯,得粉末DPO-HQ-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0063] 合成例3:

[0064] 将DPO-NQ(结构式6) 36g,与3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷41g, 甲苯100g,三乙胺0.3g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应釜中, 升温至180℃,反应7小时,减压蒸馏除去甲苯,得粉末DPO-NQ-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0065] 合成例4:

[0066] 将合成例1所得粉末DPO-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷40g,与 100g联苯型环氧树脂(NC-3000,日本化药)、二氯甲烷100g、三丁基胺 0.3g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应釜中,升温至130℃,反 应6小时,减压蒸馏除去二氯甲烷,得磷化物改性环氧树脂,其磷含量为 2.18%。

[0067] 合成例5:

[0068] 将合成例1所得粉末DPO-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷45g,与100gDCPD型环氧树脂(XD-1000,日本化药)、二氯甲烷100g、三丁基胺0.3g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应釜中,升温至140℃,反应4小时,减压蒸馏除去二氯甲烷,得磷化物改性环氧树脂,其磷含量为2.36%。

[0069] 合成例6:

[0070] 将合成例2所得粉末DPO-HQ-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷85g,与100g联苯型环氧树脂(NC-3000,日本化药)、二甲苯130g、三丁基胺0.4g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应釜中,升温至150℃,反应7小时,减压蒸馏除去二甲苯,得磷化物改性环氧树脂,其磷含量为1.98%。

[0071] 合成例7:

[0072] 将合成例2所得粉末DPO-HQ-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷90g,与100g邻甲酚醛环氧树脂(N-695,日本DIC)、二甲苯130g、三丁基胺0.4g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应釜中,升温至155℃,反应3小时,减压蒸馏除去二甲苯,得磷化物改性环氧树脂,其磷含量为2.04%。

[0073] 合成例8:

[0074] 将合成例3所得粉末DPO-NQ-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷110g,与100g双酚A型环氧树脂(NPEL-128,中国台湾南亚)、甲苯180g、三丁基胺0.5g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应釜中,升温至175℃,反应6小时,减压蒸馏除去甲苯,得磷化物改性环氧树脂,其磷含量为2.11%。

[0075] 合成例9:

[0076] 将合成例3所得粉末DPO-NQ-3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷90g,与100g联苯型环氧树脂(NC-3000,日本化药)、甲苯180g、三丁基胺0.5g,加入到装有搅拌冷凝设备及氮气的四口反应釜中,升温至170℃,反应4小时,减压蒸馏除去甲苯,得磷化物改性环氧树脂,其磷含量为1.91%。

[0077] 实施例1:

[0078] 将合成例4中所得的改性环氧树脂70g,加入20g双酚A型氰酸酯树脂(BA-3000S, Lonza)、10g聚苯醚树脂(结构如式IV, R=S2),0.2g2-乙基-4-甲基咪唑及0.2g环烷酸锌及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0079] 将该胶液浸渍并涂布在E玻纤布(2116,单重为104g/m²)上,并在160℃烘箱中烘5min制得半固化片。

[0080] 将该制得的半固化片,上下各放一张金属铜箔,置于真空热压机中压制得到层压板。具体的压合工艺为在1.5Mpa压力,220℃温度下压合2小时。

[0081] 获得的层压板性能如表1所示。

[0082] 实施例2:

[0083] 将合成例5中所得的改性环氧树脂60g,加入15g双环戊二烯型氰酸酯树脂(CY-3,江都麦芽化工有限公司)、25g聚苯醚树脂(结构如式IV, R=S1),0.1g2-甲基咪唑及0.2g环烷酸锌及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0084] 半固化片、层压板制备方法同实施例1。

[0085] 获得的层压板性能如表1所示。

[0086] 实施例3:

[0087] 将合成例6中所得的改性环氧树脂65g,加入20g双酚E型氰酸酯树脂(CY-9,江都麦芽化工有限公司)、15g聚苯醚树脂(结构如式IV,R=S2),0.3g2-乙基-4-甲基咪唑及0.1g乙酰丙酮钴及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0088] 半固化片、层压板制备方法同实施例1。

[0089] 获得的层压板性能如表1所示。

[0090] 实施例4:

[0091] 将合成例7中所得的改性环氧树脂60g,加入20g酚醛型氰酸酯树脂(CY-5,江都麦芽化工有限公司)、20g聚苯醚树脂(结构如式IV,R=S2),15g熔融二氧化硅、0.4g2-苯基咪唑及0.2g乙酰丙酮钴及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0092] 半固化片、层压板制备方法同实施例1。

[0093] 获得的层压板性能如表1所示。

[0094] 实施例5:

[0095] 将合成例8中所得的改性环氧树脂65g,加入25g双酚E型氰酸酯树脂(CY-5,江都麦芽化工有限公司)、10g聚苯醚树脂(结构如式IV,R=S1),15g熔融二氧化硅、0.4g2-苯基咪唑及0.3g乙酰丙酮钴及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0096] 半固化片、层压板制备方法同实施例1。

[0097] 获得的层压板性能如表1所示。

[0098] 实施例6:

[0099] 将合成例9中所得的改性环氧树脂60g,加入20g酚醛型氰酸酯树脂(CY-9,江都麦芽化工有限公司)、20g聚苯醚树脂(结构如式IV,R=S1),0.3g2-乙基-4-甲基咪唑及0.2g辛酸锌及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0100] 半固化片、层压板制备方法同实施例1。

[0101] 获得的层压板性能如表1所示。

[0102] 对比例1:

[0103] 将合成例4中所得的改性环氧树脂70g加入到70g丁酮中,搅拌使其完全溶解。待其完全溶解后,加入30g线性酚醛树脂(PSM-4357,日本群荣化学)、0.2g2-乙基-4-甲基咪唑及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0104] 半固化片、覆铜层压板制备方法同实施例1。

[0105] 获得的覆铜层压板性能如表1所示。

[0106] 对比例2:

[0107] 将108.6gDOP0型含磷环氧树脂(XZ92530,美国Olin),搅拌使其完全溶解。待其完全溶解后,加入24g线性酚醛树脂(PSM-4357,日本群荣化学)、0.2g2-乙基-4-甲基咪唑及适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0108] 半固化片、覆铜层压板制备方法同实施例1。

[0109] 获得的覆铜层压板性能如表1所示。

[0110] 对比例3:

[0111] 将合成例4中所得的改性环氧树脂40g,加入40g双酚A型氰酸酯树脂(BA-3000S,Lonza)、20g聚苯醚树脂(结构如式IV,R=S2),0.2g2-乙基-4-甲基咪唑及0.2g环烷酸锌及

适量的丁酮溶剂,搅拌混合均匀得到胶液。

[0112] 半固化片、覆铜层压板制备方法同实施例1。

[0113] 获得的覆铜层压板性能如表1所示。

[0114] 表1采用不同实施例所得的覆铜层压板性能

测试项目	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
磷含量 (%)	1.53	1.42	1.29	1.22	1.37	1.15	1.53	2.28	0.87
阻燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
[0115] 吸水率	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.15	0.21	0.25	0.10
介电常数	3.65	3.60	3.59	3.70	3.68	3.56	3.80	3.97	3.50
介电损耗	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005	0.006	0.007	0.005
Tg	165	167	172	166	164	177	160	143	197
剥离强度	1.4	1.3	1.4	1.3	1.5	1.5	1.1	1.2	1.6
PCT 1 hr	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	3/3	3/3

[0116] 注:表中相关测试数据室基于RC=50%的层压板样品。

[0117] 表中特性的测试方法如下:

[0118] (1) 耐燃烧性(阻燃性):依据UL94法测定。

[0119] (2) 吸水率(%):按照IPC-TM-650 2.6.2.1所规定的方法测试A态 吸水率。

[0120] (3) 介电常数:按照IPC-TM-650 2.5.5.9使用平板法,测定1GHz下 的介电常数。

[0121] (4) 介电损耗角正切:按照IPC-TM-650 2.5.5.9使用平板法,测定 1GHz下的介电损耗因子。

[0122] (5) 玻璃化转变温度(Tg, °C):根据差示扫描量热(DSC)法,按 照IPC-TM-650 2.4.25所规定的DSC方法进行测定。

[0123] (6) 剥离强度(PS, N/mm):按照IPC-TM-650 2.4.8方法中的“热应 力后”实验条件,测试金属盖层的剥离强度。

[0124] (7) 湿热处理后浸锡耐热性:取3块10cm×10cm、厚度为0.80mm、两面去除金属箔的样品,在100℃干燥2小时,然后用高压锅蒸煮试验(Pressure Cooker test)机,在121℃、2个大气压下处理1小时后,在288℃ 的锡炉中浸锡20s,目测观察是否有分层现象。3块中如有0,1,2,3块 分层现象分别记为0/3,1/3,2/3,3/3。

[0125] 从表1可见,对比例1采用线性酚醛树脂固化DPO-3-异氰酸酯基丙基 三甲氧基硅烷改性的环氧树脂,其阻燃性、吸水率、耐湿热性以及介电性 能均较对比例2采用线性酚醛树脂固化DOPO改性环氧树脂有所提高,但 是与实施例相比仍然差距较大,说明线性酚醛树脂作为固化剂对含磷环 氧树脂的性能有所劣化;对比例2采用线性酚醛树脂固化DOPO改性环 氧树脂,其介电性能明显差于实施例及对比例1;对比例3采用大量的氰酸 酯树脂和少量PPO树脂固化所合成的改性环氧树脂,其介电性能相当优 异,但是耐湿热性能不好;而本发明的实施例具有高阻燃性、低介电常 数、低介电损耗角正切、低吸水性、高耐热性、优异的耐湿热性以及和 铜箔的粘 结性良好的特点。本发明具有优异的剥离强度主要是由于其

含磷环氧树脂中含有异氰酸酯基,基团上的N原子与铜箔之间具有良好的粘结作用,所以提高了体系的剥离强度,改善了包括聚苯醚作为复合固化剂的缺点。

[0126] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。