



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109851997 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

(21) 申请号 201811587914.7

C08J 5/24 (2006.01)

(22) 申请日 2018.12.25

B32B 17/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B32B 17/12 (2006.01)

申请公布号 CN 109851997 A

B32B 15/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.06.07

B32B 17/06 (2006.01)

(73) 专利权人 广东生益科技股份有限公司

B32B 27/04 (2006.01)

地址 523808 广东省东莞市松山湖高新技术

B32B 27/38 (2006.01)

产业开发区工业西路5号

H05K 1/03 (2006.01)

H05K 3/02 (2006.01)

(72) 发明人 游江 黄天辉 林伟

(56) 对比文件

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

CN 105440263 A, 2016.03.30

11332

CN 105542128 A, 2016.05.04

代理人 巩克栋

CN 105399927 A, 2016.03.16

(51) Int. Cl.

CN 105566621 A, 2016.05.11

C08L 63/00 (2006.01)

WO 2016053641 A1, 2016.04.07

C08L 79/04 (2006.01)

US 2010144977 A1, 2010.06.10

C08K 7/18 (2006.01)

WO 2017083136 A1, 2017.05.18

C08K 3/22 (2006.01)

审查员 曾玮

C08K 7/14 (2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

一种热固性树脂组合物及使用其的预浸料、层压板和覆金属箔层压板

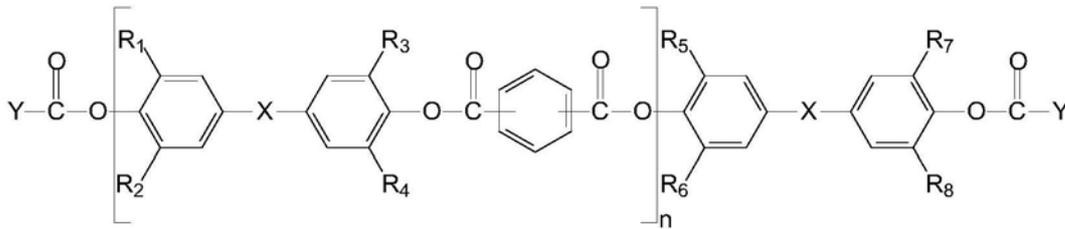
(57) 摘要

本发明提供了一种热固性树脂组合物及使用其的预浸料、层压板和覆金属箔层压板。所述热固性树脂组合物包括环氧树脂、氰酸酯树脂和具有式I结构的酯类固化剂。本发明采用具有式I结构的酯类固化剂与氰酸酯树脂协同固化环氧树脂，在固化过程中不产生二次羟基等极性基团，且固化产物中含有大量疏水基团，在保证固化产物具有较高的玻璃化转变温度的同时，能明显降低其吸水率和介电损耗因子。采用该热固性树脂组合物制备的层压板和覆金属箔层压板具有良好的耐热性、耐湿性、剥离强度、介电性能、阻燃性、加工性和耐化学性。

1. 一种热固性树脂组合物,其特征在于,所述热固性树脂组合物包括如下组分:环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂;

以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述热固性树脂组合物包括:40-70份环氧树脂、10-35份氰酸酯树脂和5-25份酯类固化剂;

所述酯类固化剂具有式I结构:



式 I;

其中,R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>各自独立地选自氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>脂肪族烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>脂环族烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳香族烷基中的一种,且不全为氢原子;

X为-CH<sub>2</sub>-或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-;

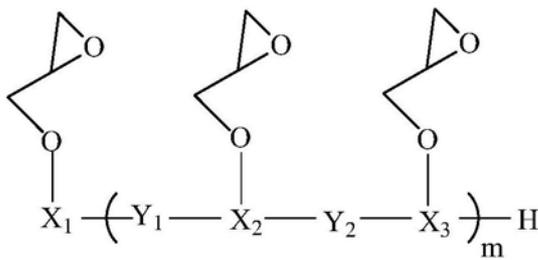
Y选自C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>脂肪族烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>脂环族烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳香族烷基中的一种;

n为1-10的整数。

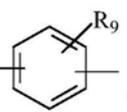
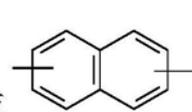
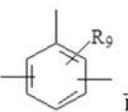
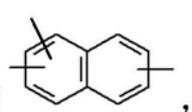
2. 根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述环氧树脂为无卤环氧树脂。

3. 根据权利要求2所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述无卤环氧树脂选自双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、邻甲酚酚醛环氧树脂、双酚A型酚醛环氧树脂、三酚型酚醛环氧树脂、双环戊二烯酚醛环氧树脂、联苯型酚醛环氧树脂、烷基苯型酚醛环氧树脂或萘酚型酚醛环氧树脂中的一种或至少两种的组合。

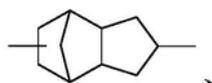
4. 根据权利要求2所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述无卤环氧树脂具有式II结构:

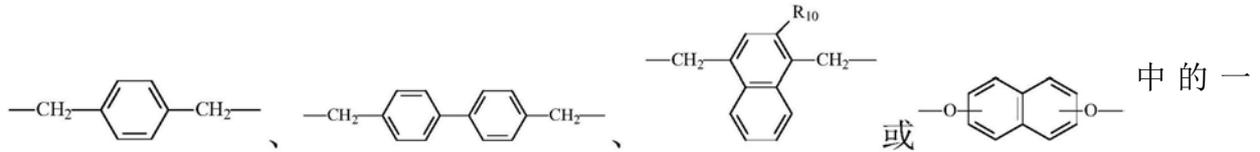


式 II

其中,X<sub>1</sub>为  或  , X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>各自独立地为  或  ,

R<sub>9</sub>选自氢原子、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>直链烷基或者取代或未取代的C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>支链烷基中的一

种,Y<sub>1</sub>和Y<sub>2</sub>各自独立地选自单键、-CH<sub>2</sub>-、 ,



种,  $R_{10}$ 选自氢原子、取代或未取代的 $C_1$ - $C_5$ 直链烷基或者取代或未取代的 $C_3$ - $C_5$ 支链烷基中的一种,  $m$ 为1-10的整数。

5. 根据权利要求1所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 所述氰酸酯树脂选自双酚A型氰酸酯树脂、双酚F型氰酸酯树脂、四甲基双酚F型氰酸酯树脂、双酚M型氰酸酯树脂、双酚S型氰酸酯树脂、双酚E型氰酸酯树脂、双酚P型氰酸酯树脂、线性酚醛型氰酸酯树脂、甲酚酚醛型氰酸酯树脂、萘酚型氰酸酯树脂、萘酚酚醛型氰酸酯树脂、双环戊二烯型氰酸酯树脂、酚酞型氰酸酯树脂、芳烷基型氰酸酯树脂、芳烷基酚醛型氰酸酯树脂、双酚A型氰酸酯预聚物、双酚F型氰酸酯预聚物、四甲基双酚F型氰酸酯预聚物、双酚M型氰酸酯预聚物、双酚S型氰酸酯预聚物、双酚E型氰酸酯预聚物、双酚P型氰酸酯预聚物、线性酚醛型氰酸酯预聚物、甲酚酚醛型氰酸酯预聚物、萘酚型氰酸酯预聚物、萘酚酚醛型氰酸酯预聚物、双环戊二烯型氰酸酯预聚物、酚酞型氰酸酯预聚物、芳烷基型氰酸酯预聚物或芳烷基酚醛型氰酸酯预聚物中的任意一种或者至少两种的混合物。

6. 根据权利要求5所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 所述氰酸酯树脂选自线性酚醛型氰酸酯树脂、萘酚型氰酸酯树脂、萘酚酚醛型氰酸酯树脂、酚酞型氰酸酯树脂、芳烷基型氰酸酯树脂、芳烷基酚醛型氰酸酯树脂、线性酚醛型氰酸酯预聚物、萘酚型氰酸酯预聚物、萘酚酚醛型氰酸酯预聚物、酚酞型氰酸酯预聚物、芳烷基型氰酸酯预聚物或芳烷基酚醛型氰酸酯预聚物中的任意一种或者至少两种的混合物。

7. 根据权利要求6所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 所述氰酸酯树脂选自线性酚醛型氰酸酯树脂、萘酚酚醛型氰酸酯树脂、芳烷基酚醛型氰酸酯树脂、线性酚醛型氰酸酯预聚物、萘酚酚醛型氰酸酯预聚物或芳烷基酚醛型氰酸酯预聚物中的任意一种或者至少两种的混合物。

8. 根据权利要求1所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 所述热固性树脂组合物还包括阻燃剂。

9. 根据权利要求8所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 所述阻燃剂为含磷阻燃剂。

10. 根据权利要求9所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计, 所述含磷阻燃剂的添加量为1-50份。

11. 根据权利要求10所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计, 所述含磷阻燃剂的添加量为1-30份。

12. 根据权利要求9所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 所述含磷阻燃剂选自三(2,6-二甲基苯基)膦、10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯、10-苯基-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、苯氧基膦腈化合物、磷酸酯、聚磷酸酯、膦酸酯或聚膦酸酯中的一种或至少两种的组合。

13. 根据权利要求1所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 所述热固性树脂组合物还包括固化促进剂。

14. 根据权利要求13所述的热固性树脂组合物, 其特征在于, 以所述环氧树脂、氰酸酯

树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述固化促进剂的添加量为0.05-1份。

15. 根据权利要求13所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述固化促进剂选自咪唑类化合物、三苯基膦、二甲氨基吡啶、三氟化硼单乙胺或辛酸锌中的一种或至少两种的组合。

16. 根据权利要求15所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述咪唑类化合物选自2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑或2-十一烷基咪唑中的一种或至少两种的组合。

17. 根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述热固性树脂组合物还包括填料。

18. 根据权利要求17所述的热固性树脂组合物,其特征在于,以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述填料的添加量为1-150份。

19. 根据权利要求18所述的热固性树脂组合物,其特征在于,以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述填料的添加量为1-100份。

20. 根据权利要求17所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述填料为有机填料和/或无机填料。

21. 根据权利要求20所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述无机填料选自二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、滑石粉、氮化铝、氮化硼、碳化硅、硫酸钡、钛酸钡、钛酸锶、碳酸钙、硅酸钙、云母、玻璃纤维粉中的一种或至少两种的组合。

22. 根据权利要求20所述的热固性树脂组合物,其特征在于,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至少两种的组合。

23. 根据权利要求17所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述填料为二氧化硅,粒径中度值为1-15 $\mu\text{m}$ 。

24. 根据权利要求17所述的热固性树脂组合物,其特征在于,所述填料为二氧化硅,粒径中度值为1-10 $\mu\text{m}$ 。

25. 一种树脂胶液,其特征在于,所述树脂胶液是将如权利要求1-24任一项所述的热固性树脂组合物溶解或分散在溶剂中得到。

26. 一种预浸料,其特征在于,所述预浸料包括增强材料,和通过含浸干燥后附着在所述增强材料上的如权利要求1-24任一项所述的热固性树脂组合物。

27. 一种层压板,其特征在于,所述层压板包括一张或至少两张叠合的如权利要求26所述的预浸料。

28. 一种覆金属箔层压板,其特征在于,所述覆金属箔层压板包括一张或至少两张叠合的如权利要求26所述的预浸料和覆于所述预浸料外侧的一侧或两侧的金属箔。

29. 一种印制电路板,其特征在于,所述印制电路板包括至少一张如权利要求26所述的预浸料。

## 一种热固性树脂组合物及使用其的预浸料、层压板和覆金属箔层压板

### 技术领域

[0001] 本发明属于印制电路板技术领域,具体涉及一种热固性树脂组合物及使用其的预浸料、层压板和覆金属箔层压板。

### 背景技术

[0002] 随着电子产品信息处理的高速化和多功能化,应用频率不断提高,要求介电常数(Dk)和介电损耗值(Df)越来越低,因此降低Dk/Df已成为基板业者的追逐热点。为了实现高玻璃化转变温度(Tg)和低Df,各种低极性树脂如氰酸酯树脂(CE)、活性酯被广泛使用。其中针对Df 0.0060~0.0080这个级别的低损耗材料,环氧树脂/氰酸酯/活性酯三元体系已被业内广泛使用,采用该三元体系配方制得的板材有着高Tg、高耐热性以及非常优异的介电性能,但氰酸酯、活性酯存在着吸水率高的问题。

[0003] 此外,在全球强化“绿色”“环保”的大势下,无卤阻燃型覆铜箔层压板的开发成为业界的热点,各覆铜箔层压板厂家都纷纷推出自己的无卤阻燃覆铜箔层压板。目前业内最常用的无卤阻燃剂仍然是磷系阻燃剂为主,磷系阻燃剂相比溴系阻燃剂更容易吸潮,因此一般无卤板材相比溴系板材吸水率较高的缺点更加明显。

[0004] 高吸水率会造成板材介电性能因吸潮而明显恶化,还可能会导致基板在印制电路板(PCB)加工时因吸潮后受热而爆板。因此在保证高Tg和优异的介电性能的前提下,如何降低氰酸酯无卤体系的吸水率成为一个技术难题。

[0005] 覆铜板业内常用苯并噁嗪树脂来降低固化物吸水率,然而苯并噁嗪树脂的介电性能较差,且分子结构中含极性基团,会严重恶化氰酸酯体系的介电性能和耐热性。

[0006] 因此,如何在保证覆铜板具有较高玻璃化转变温度的同时,降低其吸水率和介电损耗是本领域亟待解决的问题。

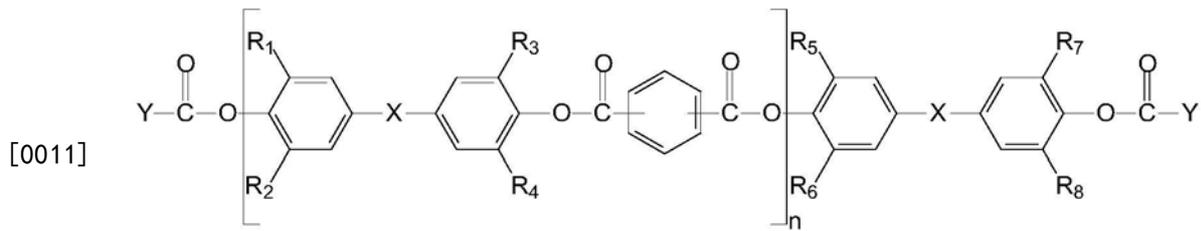
### 发明内容

[0007] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种热固性树脂组合物及使用其的预浸料、层压板和覆金属箔层压板。采用该热固性树脂组合物制备的层压板和覆金属箔层压板具有高玻璃化转变温度、高剥离强度、低吸水率、低介电常数、低介电损耗因子、高耐热性和良好的耐化学性。

[0008] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供一种热固性树脂组合物,其特征在于,所述热固性树脂组合物包括如下组分:环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂;

[0010] 所述酯类固化剂具有式I结构:



式 I;

[0012] 其中,  $R_1$ - $R_8$ 各自独立地选自氢原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 脂肪族烃基、 $C_3$ - $C_{10}$ 脂环族烃基或 $C_6$ - $C_{10}$ 芳香族烃基中的一种,且不全为氢原子;

[0013] X选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 或 $-C(CH_3)_2-$ 中的一种;

[0014] Y选自 $C_1$ - $C_{10}$ 脂肪族烃基、 $C_3$ - $C_{10}$ 脂环族烃基或 $C_6$ - $C_{10}$ 芳香族烃基中的一种;

[0015]  $n$ 为1-10的整数。

[0016] 本发明以环氧树脂和氰酸酯树脂为主体树脂,配合具有式I结构的酯类固化剂形成热固性树脂组合物,该热固性树脂组合物在固化过程中不产生二次羟基等极性基团,且固化产物中含有大量疏水基团,在保证固化产物具有较高的玻璃化转变温度的同时,能明显降低其吸水率和介电损耗因子,使得固化产物介电常数和介电损耗因子更加稳定。采用该热固性树脂组合物制备的层压板和覆金属箔层压板具有高玻璃化转变温度、高剥离强度、低吸水率、低介电常数、低介电损耗因子、高耐热性和良好的耐化学性。

[0017] 本发明中,所述 $C_1$ - $C_{10}$ 脂肪族烃基是指含1-10个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个或10个)碳原子的脂肪族烃基;例如可以是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基等。

[0018] 所述 $C_3$ - $C_{10}$ 脂环族烃基是指含3-10个(例如3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个或10个)碳原子的脂环族烃基;例如可以是环丙基、环丁基、环戊基或环己基等。

[0019] 所述 $C_6$ - $C_{10}$ 芳香族烃基是指含6-10个(例如6个、7个、8个、9个或10个)碳原子的脂肪族烃基;例如可以是苯基、苯甲基、苯乙基或苯丙基等。

[0020] 式I中 $n$ 可以是1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0021] 作为本发明的优选技术方案,以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述热固性树脂组合物包括:40-70份环氧树脂、10-35份氰酸酯树脂和5-25份酯类固化剂。

[0022] 如无特殊说明,本发明中所述“酯类固化剂”均是指具有式I结构的酯类固化剂。

[0023] 本发明中,所述环氧树脂的重量份数可以是40份、42份、45份、48份、50份、52份、55份、58份、60份、62份、65份、68份或70份等。

[0024] 所述氰酸酯树脂的重量份数可以是10份、12份、13份、15份、16份、18份、20份、22份、23份、25份、26份、28份、30份、32份、33份或35份等。

[0025] 所述酯类固化剂的重量份数可以是5份、6份、8份、10份、12份、13份、15份、16份、18份、20份、22份、23份或25份等。

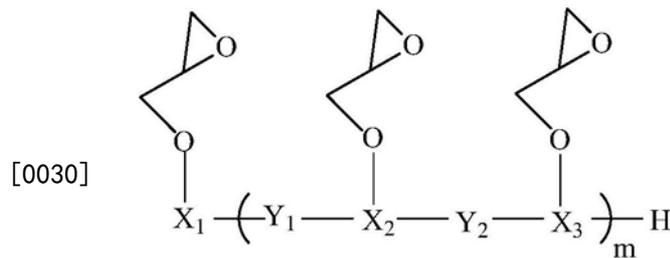
[0026] 本发明通过环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂在上述特定的比例下相互配合,能够进一步提升其固化产物和由其制备的层压板的综合性能。若环氧树脂的含量过少,会导致层压板的加工性能较差;若环氧树脂的添加量过多,则会导致固化产物和层压板的玻

璃化转变温度较低,介电性能较差。若氰酸酯树脂的含量过少,会导致固化产物的玻璃化转变温度较低,介电性能较差;若氰酸酯树脂的含量过多,则得到的固化产物和层压板的脆性大,加工性差。若酯类固化剂的含量过少,其对固化产物吸水率和介电性能的改善作用不明显,若酯类固化剂的含量过多,则会导致固化产物和层压板的脆性较大,加工性能差。

[0027] 作为本发明的优选技术方案,所述环氧树脂为无卤环氧树脂。

[0028] 优选地,所述无卤环氧树脂选自双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、邻甲酚酚醛环氧树脂、双酚A型酚醛环氧树脂、三酚型酚醛环氧树脂、双环戊二烯酚醛环氧树脂、联苯型酚醛环氧树脂、烷基苯型酚醛环氧树脂或萘酚型酚醛环氧树脂中的一种或至少两种的组合。

[0029] 优选地,所述无卤环氧树脂具有式II结构:



式 II

[0031] 其中,  $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 各自独立地为 或  $R_9$ 选自氢原子、取代或未取代的 $C_1$ - $C_5$ 直链烷基或者取代或未取代的 $C_3$ - $C_5$ 支链烷基中的一种;

[0032]  $Y_1$ 和 $Y_2$ 各自独立地选自单键、 $-CH_2-$ 、 中的一种,  $R_{10}$ 选自氢原子、取代或未取代的 $C_1$ - $C_5$ 直链烷基或者取代或未取代的 $C_3$ - $C_5$ 支链烷基中的一种;

[0033]  $m$ 为1-10的整数;例如可以是1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0034] 本发明中,所述 $C_1$ - $C_5$ 直链烷基是指含有1-5个(例如1个、2个、3个、4个或5个)碳原子的直链烷基;例如可以是甲基、乙基、丙基、丁基或戊基。

[0035] 所述 $C_3$ - $C_5$ 支链烷基是指含有3-5个(例如3个、4个或5个)碳原子的支链烷基;例如可以是异丙基、异丁基、叔丁基或异戊基等。

[0036] 具有式II结构的无卤环氧树脂具有较高的官能度和良好的介电性能,有助于进一步提高固化产物的玻璃化转变温度,降低介电损耗和吸水率。

[0037] 作为本发明的优选技术方案,所述氰酸酯树脂选自双酚A型氰酸酯树脂、双酚F型氰酸酯树脂、四甲基双酚F型氰酸酯树脂、双酚M型氰酸酯树脂、双酚S型氰酸酯树脂、双酚E型氰酸酯树脂、双酚P型氰酸酯树脂、线性酚醛型氰酸酯树脂、甲酚酚醛型氰酸酯树脂、萘酚

型氰酸酯树脂、萘酚酚醛型氰酸酯树脂、双环戊二烯型氰酸酯树脂、酚酞型氰酸酯树脂、芳烷基型氰酸酯树脂、芳烷基酚醛型氰酸酯树脂、双酚A型氰酸酯预聚物、双酚F型氰酸酯预聚物、四甲基双酚F型氰酸酯预聚物、双酚M型氰酸酯预聚物、双酚S型氰酸酯预聚物、双酚E型氰酸酯预聚物、双酚P型氰酸酯预聚物、线性酚醛型氰酸酯预聚物、甲酚酚醛型氰酸酯预聚物、萘酚型氰酸酯预聚物、萘酚酚醛型氰酸酯预聚物、双环戊二烯型氰酸酯预聚物、酚酞型氰酸酯预聚物、芳烷基型氰酸酯预聚物或芳烷基酚醛型氰酸酯预聚物中的任意一种或者至少两种的混合物,优选线性酚醛型氰酸酯树脂、萘酚型氰酸酯树脂、萘酚酚醛型氰酸酯树脂、酚酞型氰酸酯树脂、芳烷基型氰酸酯树脂、芳烷基酚醛型氰酸酯树脂、线性酚醛型氰酸酯预聚物、萘酚型氰酸酯预聚物、萘酚酚醛型氰酸酯预聚物、酚酞型氰酸酯预聚物、芳烷基型氰酸酯预聚物或芳烷基酚醛型氰酸酯预聚物中的任意一种或者至少两种的混合物,进一步优选线性酚醛型氰酸酯树脂、萘酚酚醛型氰酸酯树脂、芳烷基酚醛型氰酸酯树脂、线性酚醛型氰酸酯预聚物、萘酚酚醛型氰酸酯预聚物或芳烷基酚醛型氰酸酯预聚物中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0038] 作为本发明的优选技术方案,所述热固性树脂组合物还包括阻燃剂。

[0039] 优选地,所述阻燃剂为含磷阻燃剂。

[0040] 优选地,以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述含磷阻燃剂的添加量为1-50份,例如可以是1份、2份、5份、8份、10份、12份、15份、18份、20份、22份、25份、28份、30份、35份、40份、45份或50份等;进一步优选为1-30份。

[0041] 优选地,所述含磷阻燃剂选自三(2,6-二甲基苯基)膦、10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯、10-苯基-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、苯氧基磷腈化合物、磷酸酯、聚磷酸酯、膦酸酯或聚膦酸酯中的一种或至少两种的组合。

[0042] 作为本发明的优选技术方案,所述热固性树脂组合物还包括固化促进剂,使树脂组合物固化并加快树脂组合物的固化速度。

[0043] 优选地,以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述固化促进剂的添加量为0.05-1份;例如可以是0.05份、0.1份、0.2份、0.3份、0.4份、0.5份、0.6份、0.7份、0.8份、0.9份或1份等。

[0044] 优选地,所述固化促进剂选自咪唑类化合物、三苯基膦、二甲氨基吡啶、三氟化硼单乙胺或辛酸锌中的一种或至少两种的组合。

[0045] 优选地,所述咪唑类化合物选自2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑或2-十一烷基咪唑中的一种或至少两种的组合。

[0046] 优选地,所述热固性树脂组合物还包括填料,以进一步降低固化产物和层压板的热膨胀系数(CTE)和吸水率,提高热导率。

[0047] 优选地,以所述环氧树脂、氰酸酯树脂和酯类固化剂的总重量份数为100份计,所述填料的添加量为1-150份,例如可以是1份、2份、5份、8份、10份、15份、20份、25份、30份、35份、40份、45份、50份、60份、70份、80份、90份、100份、110份、120份、130份、140份或150份等;进一步优选为1-100份。

[0048] 优选地,所述填料为有机填料和/或无机填料。

[0049] 优选地,所述无机填料选自二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、滑石粉、氮化铝、氮化硼、

碳化硅、硫酸钡、钛酸钡、钛酸锶、碳酸钙、硅酸钙、云母、玻璃纤维粉中的一种或至少两种的组合。

[0050] 优选地,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至少两种的组合。

[0051] 本发明中,所述填料最优选为二氧化硅,例如可以是熔融二氧化硅、结晶型二氧化硅、球型二氧化硅或空心二氧化硅等;粒径中度值为1-15 $\mu\text{m}$ ,例如可以是1 $\mu\text{m}$ 、2 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、6 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、12 $\mu\text{m}$ 、13 $\mu\text{m}$ 或15 $\mu\text{m}$ 等;进一步优选为1-10 $\mu\text{m}$ 。粒径分布在上述范围内的填料在热固性树脂组合物中具有更好的分散性。

[0052] 第二方面,本发明提供一种树脂胶液,所述树脂胶液是将本发明第一方面提供的热固性树脂组合物溶解或分散在溶剂中得到。

[0053] 第三方面,本发明提供一种预浸料,包括增强材料,和通过含浸干燥后附着在所述增强材料上的本发明第一方面提供的热固性树脂组合物。

[0054] 本发明中,可以采用如下方法制备预浸料:

[0055] 将热固性树脂组合物溶于溶剂中,形成树脂胶液,然后用所述树脂胶液含浸增强材料,干燥后得到预浸料。

[0056] 其中,所述溶剂优选为丁酮(MEK),所述胶液的固含量优选为60-70%,所述增强材料优选为玻璃布,胶液含浸量优选为200-230g/m<sup>2</sup>,所述干燥的温度优选为155 $^{\circ}\text{C}$ ,时间优选为5-10min。

[0057] 第四方面,本发明提供一种层压板,包括一张或至少两张叠合的本发明第三方面提供的预浸料。

[0058] 第五方面,本发明提供一种覆金属箔层压板,包括一张或至少两张叠合的本发明第三方面提供的预浸料和覆于所述预浸料外侧的一侧或两侧的金属箔。

[0059] 所述覆金属箔层压板是通过先将一张或至少两张预浸料叠合,然后再在预浸料最外侧的一侧或两侧贴覆金属箔,最后加热加压固化的方法制备得到。

[0060] 所述加热加压的操作可以通过层压机进行,层压须满足以下要求:①层压的升温速率通常在料温80-120 $^{\circ}\text{C}$ 时应控制在1.5-2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;②层压的压力设置,外层料温在120-150 $^{\circ}\text{C}$ 施加满压,满压压力为350psi左右;③固化时,控制料温在180-220 $^{\circ}\text{C}$ ,并保温60-120min。

[0061] 所述金属箔可以是铜箔、镍箔、铝箔或SUS箔(不锈钢箔)等。

[0062] 第六方面,本发明提供一种印制电路板,包括至少一张本发明第三方面提供的预浸料。

[0063] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0064] 本发明以环氧树脂和氰酸酯树脂为主体树脂,配合具有式I结构的酯类固化剂形成热固性树脂组合物,该热固性树脂组合物在固化过程中不产生二次羟基等极性基团,且固化产物中含有大量疏水基团,能够有效提高固化产物的玻璃化转变温度,并降低其吸水率和介电损耗因子。采用该热固性树脂组合物制备得到的层压板的玻璃化转变温度为178-235 $^{\circ}\text{C}$ ,热膨胀系数为1.8%-2.4%,吸水率为0.20%-0.38%,介电常数(1GHz)为3.42-3.76,介电损耗因子(1GHz)为0.0070-0.0092,潮湿后介电常数为3.5-3.94,潮湿后介电损耗因子为0.0077-0.0103,288 $^{\circ}\text{C}$ 分层起泡时间>120s,剥离强度为1.34-1.46N/mm,落锤冲击

裂痕面积为231-362mm<sup>2</sup>,难燃烧性达到V-0等级,具有良好的耐热性、耐湿性、剥离强度、介电性能、阻燃性、加工性和耐化学性。

### 具体实施方式

[0065] 下面通过具体实施例来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0066] 本发明实施例和对比例中涉及的材料来源/制备方法如下:

[0067] (A) 无卤环氧树脂

[0068] (A-1) 双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H(大日本油墨商品名);

[0069] (A-2) 联苯型酚醛环氧树脂NC-3000(日本化药商品名);

[0070] (A-3) 含萘环氧树脂HP-9900(大日本油墨商品名)。

[0071] (B) 氰酸酯树脂

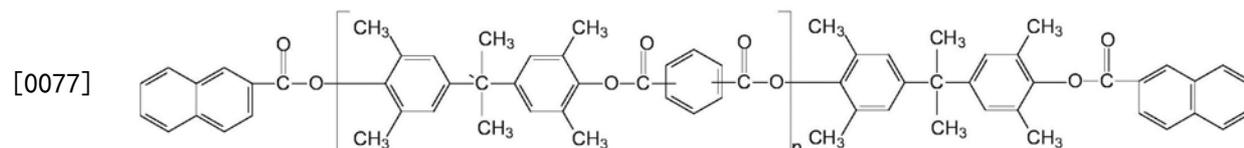
[0072] (B-1) 双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS(扬州天启商品名);

[0073] (B-2) 线性酚醛型氰酸酯树脂PT-30(瑞士Lonza商品名);

[0074] (B-3) DCPD酚醛型氰酸酯树脂CY-40(江苏吴桥商品名)。

[0075] (C) 固化剂

[0076] (C-1) 具有式I结构的酯类固化剂,其结构为:

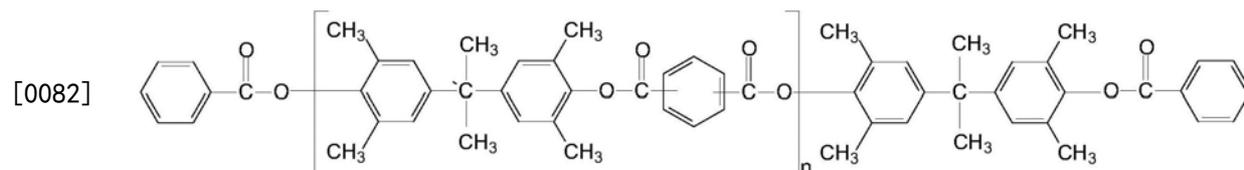


[0078] 其中平均重复单元n为1.25;

[0079] 其制备方法如下:

[0080] 在安装有温度计、滴液漏斗、搅拌器的烧瓶中投入2mol (568.78g) 四甲基双酚A和1500g四氢呋喃,通入氮气,搅拌至完全溶解。接着,投入1mol (203.02g) 对苯二甲酰氯搅拌溶解,然后将体系温度控制在20℃以下,缓慢滴加(大于0.5小时)2mol (202.38g) 三乙胺(配制成20%的三乙胺/四氢呋喃溶液滴加)。接着,在20℃以下继续搅拌反应2~3小时。接着,投入2mol (381.25g) 2-萘甲酰氯,将体系温度控制在15℃以下,然后缓慢滴加2mol (202.38g) 三乙胺(配制成20%的三乙胺/四氢呋喃溶液滴加),在15℃以下继续搅拌反应2~5小时。反应完成后静置,过滤除去三乙胺盐酸盐固体,溶液中进行减压蒸馏浓缩,然后再加入甲醇析出树脂产物,过滤,用水洗至最终水层的pH值为7,再用甲醇洗涤,然后干燥得产物。所制备的活性酯树脂的酯当量根据投料比为252g/eq。

[0081] (C-2) 具有式I结构的酯类固化剂,其结构为:

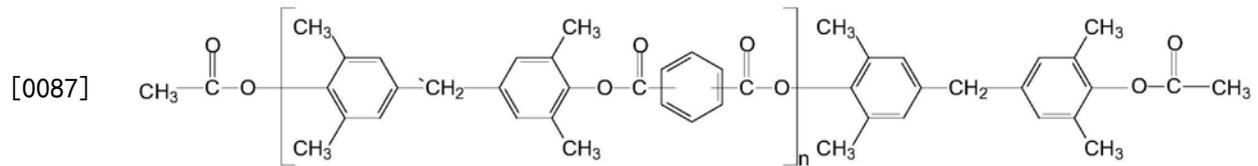


[0083] 其中平均重复单元n为1.25;

[0084] 其制备方法如下:

[0085] 在安装有温度计、滴液漏斗、搅拌器的烧瓶中投入2mol (568.78g) 四甲基双酚A和1500g四氢呋喃,通入氮气,搅拌至完全溶解。接着,投入1mol (203.02g) 对苯二甲酰氯搅拌溶解,然后将体系温度控制在20℃以下,缓慢滴加(大于0.5小时)2mol (202.38g) 三乙胺(配制成20%的三乙胺/四氢呋喃溶液滴加)。接着,在20℃以下继续搅拌反应2~3小时。接着,投入2mol (281.14g) 苯甲酰氯,将体系温度控制在15℃以下,然后缓慢滴加2mol (202.38g) 三乙胺(配制成20%的三乙胺/四氢呋喃溶液滴加),在15℃以下继续搅拌反应2~5小时。反应完成后静置,过滤除去三乙胺盐酸盐固体,溶液中进行减压蒸馏浓缩,然后再加入甲醇析出树脂产物,过滤,用水洗至最终水层的pH值为7,再用甲醇洗涤,然后干燥得产物。所制备的活性酯树脂的酯当量根据投料比为226g/eq。

[0086] (C-3) 具有式I结构的酯类固化剂,其结构为:

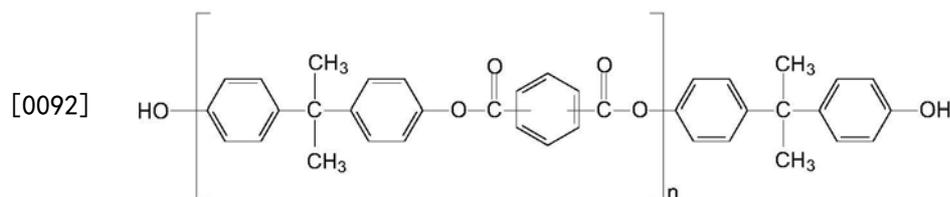


[0088] 其中平均重复单元n为1.25;

[0089] 其制备方法如下:

[0090] 在安装有温度计、滴液漏斗、搅拌器的烧瓶中投入2mol (512.66g) 四甲基双酚F和1500g四氢呋喃,通入氮气,搅拌至完全溶解。接着,投入1mol (203.02g) 对苯二甲酰氯搅拌溶解,然后将体系温度控制在20℃以下,缓慢滴加(大于0.5小时)2mol (202.38g) 三乙胺(配制成20%的三乙胺/四氢呋喃溶液滴加)。接着,在20℃以下继续搅拌反应2~3小时。接着,投入2mol (157g) 乙酰氯,将体系温度控制在15℃以下,然后缓慢滴加2mol (202.38g) 三乙胺(配制成20%的三乙胺/四氢呋喃溶液滴加),在15℃以下继续搅拌反应2~5小时。反应完成后静置,过滤除去三乙胺盐酸盐固体,溶液中进行减压蒸馏浓缩,然后再加入甲醇析出树脂产物,过滤,用水洗至最终水层的pH值为7,再用甲醇洗涤,然后干燥得产物。所制备的活性酯树脂的酯当量根据投料比为181g/eq。

[0091] (C-4) 一种酯类固化剂V-575(日本UNITIKA商品名),结构如下:



[0093] 其中平均重复单元n为1.25;

[0094] (C-5) 双环戊二烯酚型活性酯HPC-8000T65(大日本油墨商品名);

[0095] (C-6) 双环戊二烯型苯并噁嗪LZ 8260N70(HUNTSMAN商品名)。

[0096] (D) 阻燃剂

[0097] (D-1) 含磷酚醛XZ92741(美国DOW商品名);

[0098] (D-2) 苯氧基磷腈化合物SPB-100(日本三菱商品名)。

[0099] (E) 固化促进剂

[0100] (E-1) 异辛酸锌(上海领先化学商品名);

[0101] (E-2) 4-二甲氨基吡啶(日本广荣化学商品名)。

[0102] (F) 填料

[0103] (F-1) 球型硅微粉(平均粒径为1-10 $\mu\text{m}$ ,纯度99%以上)

[0104] (F-2) 氧化铝(平均粒径为1-10 $\mu\text{m}$ ,纯度99%以上)。

[0105] 实施例1-16

[0106] 实施例1-16提供热固性树脂组合物胶液、使用其的预浸料和覆铜板,制备方法如下:

[0107] (1) 热固性树脂组合物胶液的制备:

[0108] 用MEK溶剂将组分(B) 氰酸酯树脂、(C) 固化剂和(D-2) 苯氧基磷腈化合物SPB-100分别配制成固含量为60%、50%和25%的溶液,依次加入到1000mL烧杯中,再依次加入(A) 无卤环氧树脂、(D-1) 含磷酚醛XZ92741和(F) 填料,加入适量(E) 固化促进剂,调节凝胶化时间(GT)至200-300s,加入MEK溶剂将固体含量控制为65%,继续搅拌2h熟化,得到热固性树脂组合物胶液;

[0109] 其中,各组分的种类和用量(以重量份数计)如表1和表2所示。

[0110] (2) 预浸料的制备:

[0111] 准备好6张2116玻璃布(生产厂家:台湾休贝尔公司),尺寸:320mm $\times$ 380mm,先将上述热固性树脂组合物胶液涂在每张玻璃布上,使胶液浸润玻璃布且在两表面粘上树脂,然后将浸润后的玻璃布通过辊压的夹轴将两表面刮平并去掉部分胶液,将玻璃布和去除溶剂后的树脂组合物重量之和控制在200-230g/m<sup>2</sup>,得到预浸好的玻璃布,之后将其放入155 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤6-8min,得到预浸料。

[0112] (3) 覆铜板的制作:

[0113] 准备2张厚度为35 $\mu\text{m}$ 、尺寸为410mm $\times$ 410mm的电解铜箔(生产厂家:苏州福田),将6张上述预浸料叠起来,保持4角对齐,并在叠好的预浸料上下表面各覆一张已准备好的电解铜箔,放入层压机,并按如下条件进行层压:①层压的升温速率在料温80-120 $^{\circ}\text{C}$ 时应控制在1.5-2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;②层压的压力设置,外层料温在120-150 $^{\circ}\text{C}$ 施加满压,满压压力为350psi;③固化时,控制料温在200 $^{\circ}\text{C}$ ,并保温90min,得到覆铜板。

[0114] 比较例1-3

[0115] 比较例1-3与实施例2的区别在于,组分(C) 固化剂的种类不同,具体如下表3所示。

[0116] 比较例4-6

[0117] 比较例4-6与实施例16的区别在于,组分(C) 固化剂的种类不同,具体如下表3所示。

[0118] 分别对上述实施例和对比例提供的覆铜板的性能进行测试,测试标准/方法如下:

[0119] (a) 玻璃化转变温度(Tg):根据差示扫描量热法(DSC),按照IPC-TM-6502.4.25所规定的DSC方法进行测定。

[0120] (b) 热膨胀系数(CTE)

[0121] 按照IPC-TM-650 2.4.24所规定的Z向CTE测试方法测定。

[0122] (c) 吸水性

[0123] 将100mm $\times$ 100mm样品置于温度85 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度85%的恒温恒湿箱中处理168h后,测试处理后样品的吸水率。

[0124] (d) 介电常数、介电损耗因子

[0125] 根据使用条状线的共振法,按照IPC-TM-650 2.5.5.5测定1GHz下的介电损耗、介电损耗因子。

[0126] (e) 介电常数、介电损耗因子(潮湿后)

[0127] 将样品置于温度85℃、湿度85%的恒温恒湿箱中处理168h后,再按照IPC-TM-650 2.5.5.5测定1GHz下的介电损耗、介电损耗因子。

[0128] (f) 耐浸焊性

[0129] 按照IPC-TM-650 2.4.13.1观察分层起泡时间。

[0130] (g) 剥离强度

[0131] 按照IPC-TM-650 2.4.8方法中的“热应力后”的实验条件,测试金属盖层的剥离强度。

[0132] (h) 落锤冲击裂痕面积

[0133] 采用落锤冲击试验机测试,测试方法:落锤高度为1m,落锤重量为0.75kg,释放落锤,测试板材裂痕面积。板材裂痕面积大小可初步反映出板材的韧性优劣,一般说来,裂痕面积越小表明板材韧性越好。

[0134] (i) 难燃烧性

[0135] 依据UL 94垂直燃烧法测定。

[0136] 上述各实施例和对比例提供的覆铜板的性能如下表1-3所示:

[0137] 表1

[0138]

原料和测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
A-1	40	55	70	70	---	---	55	55
A-2	---	---	---	---	55	---	---	---
A-3	---	---	---	---	---	55	---	---
B-1	35	30	10	25	30	30	---	---
B-2	---	---	---	---	---	---	30	---
B-3	---	---	---	---	---	---	---	30
C-1	25	15	20	5	15	15	15	15
C-2	---	---	---	---	---	---	---	---

[0139]

C-3	---	---	---	---	---	---	---	---
C-4	---	---	---	---	---	---	---	---
C-5	---	---	---	---	---	---	---	---
C-6	---	---	---	---	---	---	---	---
D-1	18	20	20	20	20	18	20	20
D-2	5	5	5	5	5	5	5	5
E-1	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E-2	0.08	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
F-1	33	33	33	33	33	---	33	33
F-2	---	---	---	---	---	33	---	---
玻璃化转变温度(DSC)°C	226	213	184	207	206	218	235	215
CTE (%)	1.9	2.0	2.3	2.1	2.1	1.8	1.8	1.9
吸水率(%)	0.23	0.25	0.24	0.28	0.26	0.26	0.22	0.21
介电常数(1GHz)	3.51	3.53	3.52	3.56	3.51	3.55	3.52	3.50
介电损耗因子(1GHz)	0.0071	0.0074	0.0076	0.0078	0.0072	0.0076	0.0070	0.0070
介电常数(1GHz, 潮湿后)	3.63	3.65	3.64	3.69	3.65	3.66	3.61	3.59
介电损耗因子(1GHz, 潮湿后)	0.0078	0.0080	0.0082	0.0085	0.0079	0.0083	0.0078	0.0077
耐浸焊 288°C, s	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120
剥离强度(N/mm)	1.45	1.41	1.43	1.38	1.44	1.40	1.38	1.34
落锤冲击裂痕面积(mm <sup>2</sup> )	298	274	267	251	248	256	287	279
难燃烧性	V-0							

[0140] 表2

[0141]

原料和测试项目	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
---------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

[0142]

A-1	55	55	75	38	70	50	70	55
A-2	---	---	---	---	---	---	---	---
A-3	---	---	---	---	---	---	---	---
B-1	30	30	15	35	27	40	8	30
B-2	---	---	---	---	---	---	---	---
B-3	---	---	---	---	---	---	---	---
C-1	---	---	10	27	3	10	22	15
C-2	15	---	---	---	---	---	---	---
C-3	---	15	---	---	---	---	---	---
C-4	---	---	---	---	---	---	---	---
C-5	---	---	---	---	---	---	---	---
C-6	---	---	---	---	---	---	---	---
D-1	20	20	20	20	20	20	20	20
D-2	5	5	5	5	5	5	5	5
E-1	0.01	0.01	0.008	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01
E-2	0.10	0.15	0.08	0.15	0.10	0.10	0.08	0.10
F-1	33	33	33	33	33	33	---	---
F-2	---	---	---	---	---	---	33	---
玻璃化转变温度(DSC)°C	209	206	187	221	203	228	178	211
CTE (%)	2.1	2.1	2.3	2.0	2.2	2.0	2.3	2.4
吸水率(%)	0.26	0.25	0.38	0.23	0.35	0.28	0.20	0.28
介电常数(1GHz)	3.53	3.52	3.72	3.51	3.59	3.55	3.76	3.42
介电损耗因子(1GHz)	0.0072	0.0075	0.0085	0.0071	0.0083	0.0092	0.0080	0.0083
介电常数(1GHz, 潮湿后)	3.65	3.64	3.88	3.63	3.77	3.68	3.94	3.50
介电损耗因子(1GHz, 潮湿后)	0.0078	0.0080	0.0103	0.0078	0.0097	0.0099	0.0085	0.0089
耐浸焊 288°C, s	>120	>120	90	105	>120	>120	65	>120

[0143]	剥离强度 (N/mm)	1.43	1.40	1.39	1.46	1.35	1.34	1.44	1.46
	落锤冲击裂痕 面积(mm <sup>2</sup> )	258	254	247	338	243	362	273	231
	难燃烧性	V-0							

[0144] 表3

原料和测试项目	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例
	1	2	3	4	5	6
A-1	55	55	55	55	55	55
A-2	---	---	---	---	---	---
A-3	---	---	---	---	---	---
B-1	30	30	30	30	30	30
B-2	---	---	---	---	---	---
B-3	---	---	---	---	---	---
C-1	---	---	---	---	---	---
C-2	---	---	---	---	---	---
C-3	---	---	---	---	---	---
C-4	15	---	---	15	---	---
C-5	---	15	---	---	15	---
C-6	---	---	15	---	---	15
D-1	20	20	20	20	20	20
D-2	5	5	5	5	5	5
E-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E-2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
F-1	33	33	33	---	---	---
F-2	---	---	---	---	---	---
玻璃化转变温度 (DSC)°C	219	203	186	217	204	182
CTE (%)	2.0	2.1	2.3	2.4	2.5	2.7
吸水率(%)	0.37	0.35	0.27	0.44	0.43	0.32

[0146]	介电常数(1GHz)	3.61	3.52	3.59	3.46	3.41	3.50
	介电损耗因子 (1GHz)	0.0085	0.0072	0.0088	0.0093	0.0080	0.0094
	介电常数 (1GHz, 潮湿后)	3.78	3.73	3.70	3.68	3.62	3.72
	介电损耗因子 (1GHz, 潮湿后)	0.0102	0.0094	0.0100	0.0117	0.0105	0.0113
	耐浸焊 288℃, s	>120	>120	55	102	85	12
	剥离强度 (N/mm)	1.42	1.41	1.34	1.48	1.49	1.39
	落锤冲击裂痕面 积(mm <sup>2</sup> )	261	274	287	231	225	266
	难燃烧性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0147] 从表1-3的性能数据可知:实施例1-10使用5-25份具有式I结构的酯类固化剂与10-35份氰酸酯复合固化40-70份无卤环氧树脂,所制得的板材有着高T<sub>g</sub>、低CTE、低吸水性、优异的介电性能、高耐热性和剥离强度以及优异的韧性,同时还能实现无卤阻燃V-0级。

[0148] 实施例11中使用具有式I结构的酯类固化剂与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化75份双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着高T<sub>g</sub>、低CTE,但由于双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H过量导致固化不完全,最终板材吸水率高、介电性能较差且耐热性不理想。

[0149] 实施例12中使用27份具有式I结构的酯类固化剂与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS固化38份双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着高T<sub>g</sub>、低CTE、低吸水率和优异的介电性能,但耐热性不理想,且用来表征韧性的落锤冲击测试裂痕面积大,板材韧性差,不利于下游的PCB加工。

[0150] 实施例13中使用3份具有式I结构的酯类固化剂与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着高T<sub>g</sub>、低CTE、优异的耐热性和韧性,但吸水率高,吸潮后板材介电性能恶化严重。

[0151] 实施例14中使用40份双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS与具有式I结构的酯类固化剂复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着高T<sub>g</sub>、低CTE、低吸水率和优异的介电性能,但因CE01PS添加量太高导致板材韧性较差,不利于下游的PCB加工。

[0152] 实施例15中使用8份双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS与具有式I结构的酯类固化剂复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着低CTE、低吸水性、优异的介电损耗因子,但板材T<sub>g</sub>较低、介电常数较高且耐热性不理想。

[0153] 实施例16中使用具有式I结构的酯类固化剂与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,不添加填料,板材的CTE和吸水率有所升高,但仍保持在较理想的水平,同时板材有着高T<sub>g</sub>、优异的介电性能、耐热性以及韧性。

[0154] 如上所述,与一般的无卤层压板相比,使用本发明提供的热固性树脂组合物制备的层压板具有更高的T<sub>g</sub>、更低的CTE、更低的吸水率、更优异的介电性能以及剥离强度、耐热性、韧性,适用于高速应用领域。另外本发明卤素含量在JPCA无卤标准要求范围内能达到难燃性试验UL94中的V-0标准,有环保的功效。

[0155] 比较例1中使用酯类固化剂V-575与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着高T<sub>g</sub>、低CTE、优异的介电性能和耐热性,但吸水率高且板材吸潮后的介电性能较差。

[0156] 比较例2中使用双环戊二烯酚型活性酯HPC-8000T65与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着高T<sub>g</sub>、低CTE、优异的介电性能和耐热性,但吸水率高且板材吸潮后的介电性能较差。

[0157] 比较例3中使用双环戊二烯型苯并噁嗪LZ 8260N70与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,板材有着较高T<sub>g</sub>、较低CTE、低吸水率、优异的介电常数,但板材介电损耗因子较高且耐热性不理想。

[0158] 比较例4中使用酯类固化剂V-575与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,不添加填料,板材有着高T<sub>g</sub>和优异的介电性能,但吸水率高且板材吸潮后的介电性能较差,耐热性也不理想。

[0159] 比较例5中使用双环戊二烯酚型活性酯HPC-8000T65与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,不添加填料,板材有着高T<sub>g</sub>和优异的介电性能,但吸水率高且板材吸潮后的介电性能较差,耐热性也不理想。

[0160] 比较例6中使用双环戊二烯型苯并噁嗪LZ 8260N70与双酚A型氰酸酯预聚物CE01PS复合固化双环戊二烯酚醛环氧树脂HP-7200H,不添加填料,板材有着较高T<sub>g</sub>、低吸水率、优异的介电常数,但板材介电损耗因子较高且耐热性不理想。

[0161] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。