



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 800**

51 Int. Cl.:
H05K 3/00 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06732461 .6**
96 Fecha de presentación : **28.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1876873**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **Proceso para producir una placa flexible impresa en dos caras y placa flexible impresa en dos caras.**

30 Prioridad: **28.04.2005 JP 2005-131794**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2011

73 Titular/es: **NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA**
11-2, Fujimi 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 102-8172, JP

72 Inventor/es: **Akatsuka, Yasumasa;**
Moteki, Shigeru;
Uchida, Makoto y
Ishikawa, Kazunori

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 366 800 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

Proceso para producir una placa flexible impresa en dos caras y placa flexible impresa en dos caras

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para producir una placa flexible impresa en dos caras con una resistencia térmica suficiente, a través de etapas de producción simples sin la necesidad de un aparato complicado.

10 Antecedentes

Una placa flexible impresa es una placa cableada flexible en la que se forma un circuito conductor en la superficie de una película aislante de polímero. La placa flexible impresa se ha usado ampliamente como un medio para conseguir una miniaturización y una alta densidad en aparatos electrónicos en los años recientes. Particularmente, la placa flexible impresa que usa poliimida aromática como película aislante ocupa la línea dominante. Dado que se produjo una placa flexible impresa convencional mediante un proceso en el que se aplicaba una película de poliimida a una lámina de cobre usando un adhesivo, algunas propiedades físicas tales como resistencia térmica, incombustibilidad, propiedad eléctrica y adhesión estaban afectadas por el adhesivo usado, dando como resultado que algunas de las diversas excelentes características de la poliimida no se manifestaban lo suficiente. Como medio para resolver este problema, se ha realizado un proceso que comprende aplicar directamente un barniz de ácido poliámico (precursor de la poliimida) en una lámina metálica, eliminar el disolvente y curar el barniz (Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público (KOKAI) nº 61-245868). Recientemente, debido al aumento en la densidad de la placa, cada vez se requiere más una placa flexible con dos caras en la que se han aplicado láminas de cobre en ambas caras de una película de poliimida. En el caso de esta placa flexible impresa en dos caras, se ha propuesto un proceso típico en el que se aplica una poliimida termoplástica o similar a la anterior placa flexible impresa en una cara, y se lamina una lámina de cobre usando un calor elevado. También, los documentos WO02/00791 ó WO2004/048436 describen que puede usarse una capa adhesiva para unir la película de poliimida a la lámina metálica como película aislante sin usar las películas de poliimida. El documento JP03164241A desvela un laminado de revestimiento doble de una lámina metálica obtenido, recubriendo una lámina metálica con una disolución que contiene una resina de poliimida y/o una resina de poliamidoimida. El documento EP1333077A1 desvela un barniz para placas cableadas impresas flexibles, conteniendo el barniz una resina de poliamida aromática que contiene un grupo hidroxilo fenólico.

35 Divulgación de la invención

Problemas que se deben resolver en la invención

En el caso de una placa flexible impresa en una cara, los problemas de las anteriormente mencionadas reducciones en diversas características provocadas por el adhesivo pueden resolverse aplicando directamente el barniz de ácido poliámico (precursor de la poliimida) sobre la lámina metálica, eliminando el disolvente y curando el barniz. Sin embargo, la termocuración del ácido poliámico requiere habitualmente calentar el ácido poliámico a una elevada temperatura de 250 a 350°C durante de 2 a 5 horas, y el proceso tiene un problema con respecto a la productividad. También, dado que la contracción durante el curado es grande en el proceso de condensación del ácido poliámico, la placa flexible impresa producida se curva tanto que resulta problemático. En el caso de la producción de una placa flexible impresa en dos caras, además de la dificultad en la producción de la placa flexible impresa en dos caras, es necesario usar una poliimida termoplástica, lo que requiere un aparato a gran escala para calentar y fundir la poliimida termoplástica, cuyo punto de fusión es habitualmente tan alto como 200°C o más.

50 Medio para resolver los problemas

En las anteriores situaciones, los inventores han estudiado intensamente para obtener una placa flexible con dos caras en la que el encogimiento de la placa durante el curado sea bajo y no se requiera un proceso de curación largo y a alta temperatura, dando como resultado la terminación de la invención.

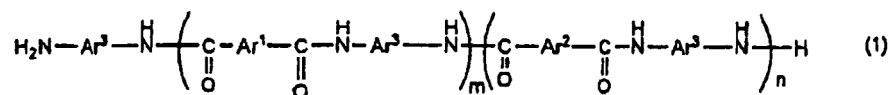
55 Esto es, la presente invención proporciona los siguientes puntos 1 a 3.

1. Un proceso para producir una placa flexible impresa en dos caras que comprende las etapas de:

aplicar directamente un barniz que comprende una resina de poliamida aromática representada por la

siguiente fórmula (1),
 una resina epoxi, y un disolvente orgánico a una lámina metálica,
 eliminar el disolvente para formar una capa de resina, y
 aplicar otra lámina metálica en el lado de la capa de resina y curar la capa de resina,

5



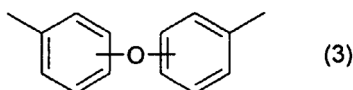
en la fórmula (1), m y n son valores medios, m+n es un número positivo de 2 a 200, n es un número positivo de 0,1 o mayor;

10

Ar¹ es un grupo aromático divalente;

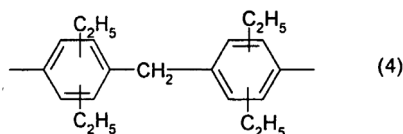
Ar² es un residuo aromático divalente con un grupo hidroxifenólico; y

Ar³ se elige del grupo formado por la fórmula (3)



15

y la fórmula (4):



20

según el anterior punto (1)

2. Una placa flexible impresa en dos caras producida mediante el proceso según el anterior punto (1).

3. Una placa flexible impresa en dos caras consistente en tres capas, en la que las tres capas consisten en una capa aislante que comprende una resina de poliamida aromática con un grupo hidroxifenólico, representado por la fórmula (1) en el anterior punto (1) y una resina epoxi, y láminas metálicas provistas en ambas caras de una capa aislante.

25

Descripción detallada de la invención

30

El proceso de producción de la presente invención es simple y económicamente excelente porque no requiere un aparato a gran escala. La placa flexible con dos caras obtenida según la presente invención es extremadamente ventajosa según el punto de vista industrial, porque puede producirse según las condiciones generales para la curación de resina epoxi, manteniendo a la vez una resistencia térmica y una incombustibilidad semejantes al caso en el que se usa poliimida.

35

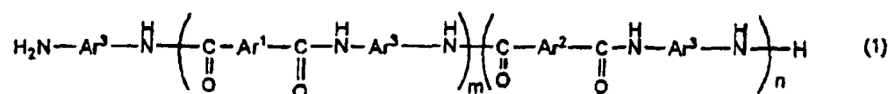
Algunos ejemplos de láminas metálicas usadas en la presente invención incluyen cobre, aluminio, hierro, oro, plata, níquel, paladio, cromo, molibdeno, y una aleación de los mismos. La lámina metálica puede someterse a un tratamiento superficial mecánico o químico de descarga en corona, lijado, galvanizado, alcoholato de aluminio, quelato de aluminio y un agente de acoplamiento de silano o similar, con objeto de incrementar la adhesión entre la lámina metálica y la capa de resina. De éstas, es particularmente preferible la lámina de cobre. La lámina de cobre puede ser una lámina de cobre electrolítica o una lámina de cobre enrollada. La lámina metálica tiene típicamente un espesor de 3 a 50 μm, preferiblemente de 4 a 40 μm.

40

La resina de poliamida aromática usada en la presente invención está representada por la siguiente fórmula (1).

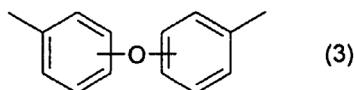
45

Dichas resinas de poliamida aromática pueden prepararse según el procedimiento descrito en, por ejemplo, la publicación de Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público (KOKAI) nº 8-143661 o similares.

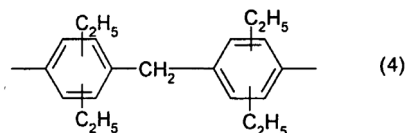


en la fórmula (1), m y n son valores medios, m+n es un número positivo de 2 a 200, n es un número positivo de 0,1 o mayor;

- 5 Ar¹ es un grupo aromático divalente;
Ar² es un residuo aromático divalente con un grupo hidroxi fenólico; y
Ar³ se elige del grupo formado por la fórmula (3)



- 10 y la fórmula (4):



- 15 A continuación, se describirá un método para producir la resina de poliamida aromática usada en la presente invención. La resina de poliamida representada por la fórmula (1) puede producirse proporcionando la diamina aromática en una cantidad excesiva en proporción molar al ácido dicarboxílico aromático, seguido por una polimerización-condensación. La reacción de polimerización condensación del ácido carboxílico y la diamina aromática se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un fosfito aromático y un derivado de fosfito como agentes de condensación.

- 20 Algunos ejemplos de los fosfitos aromáticos usados en este documento incluyen trifenil fosfito, difenil fosfito, tri-o-tolil fosfito, di-o-tolil fosfito, tri-m-tolil fosfito, di-m-tolil fosfito, tri-p-tolil fosfito, di-p-tolil fosfito y tri-p-clorofenil fosfito. La cantidad del fosfito aromático que se va a usar es, por 1 mol de la diamina aromática, típicamente de 0,5 a 3 mol y preferiblemente de 1 a 2,5 mol.

- 30 Algunos ejemplos de los derivados de piridina incluyen piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 2,4-lutidina, 2,6-lutidina y 3,5-lutidina. La cantidad del derivado de piridina que se va a usar es, por 1 mol de la diamina aromática, típicamente de 1 a 5 mol y preferiblemente de 2 a 4 mol.

- 35 Algunos ejemplos de las diaminas aromáticas que se van a usar para producir la anterior resina de poliamida aromática incluyen diaminobenceno, diaminotolueno, diaminofenol, diaminometilbenceno, diaminomesitileno, diaminoclorobenceno, diaminonitrobenceno, diaminoazobenceno, diaminonaftaleno, diaminobifenilo, diaminodimetoxibifenilo, diaminodifenil éter, diaminodimetildifenil éter, metilenodianilina, metilenobis(metoxianilina), metilenobis(dimetoxianilina), metilenobis(etilanilina), metilenobis(dietoxianilina), metilenobis(etoxianilina), metilenobis(dietoxianilina), metilenobis(dibromoanilina), isopropilidenodianilina, hexafluoroisopropilidenodianilina, diaminobenzofenona, diaminodimetilbenzofenona, diaminoantraquinona, diaminodifenil éter, sulfóxido de diaminodifenilo y diaminofluoreno. De entre ellas, diaminodifenil éter y metilenobis(dietilanilina) son las diaminas aromáticas que se van a usar para producir la resina de poliamida aromática según el proceso de la invención.

- 40 Algunos ejemplos de los ácidos dicarboxílicos que se van a usar para producir la anterior resina de poliamida aromática incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos sin ningún grupo hidroxi fenólico tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido bencenodiacético, ácido bencenodipropiónico, ácido bifenildicarboxílico, ácido oxidibenzoico, ácido tiodibenzoico, ácido ditioidibenzoico, ditiobis(ácido nitrobenzoico), ácido carbonildibenzoico, ácido sulfonildibenzoico, ácido naftalenodicoarboxílico, ácido metilenodibenzoico, ácido isopropilidenodibenzoico, ácido hexafluoroisopropilideno benzoico y ácido pirindinicoarboxílico, y ácidos dicarboxílicos aromáticos con un grupo hidroxi fenólico tales como ácido hidroxiiisoftálico, ácido hidroxitereftálico, ácido dihidroxiiisoftálico y ácido dihidroxitereftálico. Dado que la resina de poliamida aromática actúa como un agente de curación para una resina

epoxi en la presente invención, se requiere que la poliamida aromática tenga el grupo hidroxilo fenólico. Con objeto de obtener dichas resinas de poliamida aromática, se usan los ácidos dicarboxílicos aromáticos con el grupo hidroxilo fenólico en una cantidad de 1 mol% o más del contenido total de los ácidos dicarboxílicos aromáticos.

5 En la reacción se usan preferiblemente sales inorgánicas como catalizadores para facilitar el progreso de la reacción. Algunos ejemplos específicos de las sales inorgánicas incluyen cloruro de litio, cloruro cálcico, sulfato sódico y una mezcla de los mismos. La cantidad de estas sales inorgánicas que se va a usar es, por 1,0 mol del compuesto de fórmula (5) o de fórmula (I) que se va a usar, típicamente de 0,1 a 2,0 mol, y preferiblemente de 0,2 a 1,0 mol.

10 El disolvente que se va a usar en la producción de la resina de poliamida aromática no es crítico siempre que el disolvente produzca un solvato con la resina de poliamida aromática. Algunos ejemplos específicos de disolventes incluyen N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, dimetil sulfóxido, y es particularmente preferible un disolvente mixto de los mismos N-metil-2-pirrolidona. La concentración de la resina de poliamida aromática en la disolución es preferiblemente del 2 al 50% en peso, y particularmente preferiblemente del 5 al 30% en peso para una producción eficiente y fácil operación con respecto a la viscosidad de la disolución.

15 En la producción de la resina de poliamida aromática, se vierte agua en el sistema de reacción tras finalizar la reacción de condensación. El agua se añade con agitación típicamente a entre 60 y 110°C y preferiblemente a entre 70 y 100°C. La cantidad de agua que se va a añadir es, con respecto al peso total de la disolución de reacción, típicamente del 10 al 200% en peso, y preferiblemente del 20 al 150% en peso.

20 La duración del vertido de agua es típicamente de 30 minutos a 15 horas, y preferiblemente de 1 a 10 horas. Durante la etapa de vertido de agua, el agente de condensación remanente es hidrolizado a iones fosfato y un fenol. El vertido de agua se continúa con agitación hasta que comienzan a separarse una capa de resina y una capa acuosa.

25 Cuando las capas comienzan a separarse se detiene la agitación, y la disolución de la reacción se deja reposar para separar la capa superior (capa acuosa) de la capa inferior (capa de resina). La capa acuosa superior se elimina. Dado que la capa de resina es típicamente una suspensión con una elevada viscosidad, la capa acuosa puede eliminarse fácilmente mediante decantación o similares. La capa acuosa también puede eliminarse del sistema mediante una bomba o similares. La capa acuosa contiene impurezas y parte del disolvente, tal como ácido fosfórico, ácido fosforoso, catalizadores, fenoles y piridinas.

30 Algunas partes del disolvente se eliminaron en la capa de resina remanente en la que se eliminó la capa acuosa, y la capa de resina remanente se volvió considerablemente viscosa y difícil de manipular. Por lo tanto, la capa de resina se diluye con un disolvente orgánico. Algunos ejemplos del disolvente orgánico que puede usarse en esta etapa incluyen N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona y dimetil sulfóxido. La cantidad de disolvente que se va a usar no es crítica siempre que la viscosidad sea lo suficientemente reducida, y sea, con respecto al peso de la disolución de reacción antes de lavar, típicamente del 5 al 100% en peso, y preferiblemente del 10 al 80% en peso.

35 Repitiendo la etapa de lavado típicamente de 1 a 10 veces, y preferiblemente de 2 a 8 veces, se obtiene una disolución tratada de la resina de poliamida aromática con pocas impurezas iónicas ni impurezas orgánicas de bajo peso molecular.

40 La disolución de lavado/dilución tratada se añade a un disolvente pobre para precipitar la resina de poliamida. Como disolvente pobre puede usarse un fluido que apenas produzca un solvato con la resina de poliamida sin ninguna limitación en particular. Algunos ejemplos específicos de disolventes pobres incluyen agua, metanol, etanol y una mezcla disolvente de los mismos. El disolvente pobre se usa deseablemente en una pequeña cantidad, tanto como sea posible, en un intervalo en el que la resina de poliamida precipitada pueda filtrarse sin dificultades en la operación, y es en la cantidad de preferiblemente 0,5 a 50 partes en peso, y particularmente preferiblemente de 1 a 10 partes en peso, relativas a 1 parte en peso del disolvente usado para la reacción.

45 La mezcla de la disolución de lavado tratada y el disolvente pobre puede llevarse a cabo añadiendo gradualmente el disolvente pobre en la disolución tratada con agitación, o la disolución de reacción en el disolvente pobre con agitación. Se prefiere pulverizar la disolución de reacción en el disolvente pobre con una bomba, con un compresor y una boquilla de dos fluidos, o con una bomba y una boquilla de un fluido, dado que la resina de poliamida aromática con un diámetro de partícula apropiado precipita. La temperatura de mezcla de la disolución de reacción con el

disolvente pobre es típicamente de 0 a 100°C, y preferiblemente de 20 a 80°C.

La resina de poliamida aromática precipitada tras la mezcla de la disolución de reacción con el disolvente pobre se separa mediante filtración, y la torta de la resina de poliamida aromática se lava con agua para eliminar impurezas iónicas. Mediante el secado de la torta puede obtenerse la resina de poliamida. Las impurezas iónicas pueden eliminarse adicionalmente lavando adicionalmente la torta con un disolvente orgánico soluble en agua.

Algunos ejemplos de disolventes orgánicos solubles en agua incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, y acetona, y se usan individualmente o en combinación. El metanol es particularmente preferido.

El lavado con el disolvente orgánico soluble en agua es eficaz incluso cuando se aplica a la torta de la resina de poliamida aromática separada mediante filtración y dejada en el filtro. Sin embargo, puede obtenerse una purificación más excelente colocando en un nuevo recipiente, junto con el anterior disolvente orgánico soluble en agua, la torta de resina de poliamida separada que contiene el disolvente y el disolvente pobre, o la resina de poliamida cuya torta se ha secado una vez para eliminar el disolvente y el disolvente pobre, suspendiendo la torta con agitación y filtrando de nuevo la torta. La cantidad de disolvente orgánico soluble en agua que se va a usar en esta etapa es, con respecto a 1 parte en peso de la resina de poliamida neta, de 1 a 100 partes en peso, y preferiblemente de 2 a 50 partes en peso. La temperatura de agitación es preferiblemente desde la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición de la suspensión, y particularmente preferiblemente el punto de ebullición. La agitación se lleva a cabo durante entre 0,1 y 24 horas, y preferiblemente de 1 a 5 horas. Adicionalmente, la agitación se lleva a cabo a una presión ambiental, pero puede llevarse a cabo en un estado presurizado.

Después del anterior tratamiento de la suspensión, la resina de poliamida aromática se filtra, y habitualmente la torta se lava adicionalmente con el disolvente orgánico soluble en agua, y a continuación opcionalmente con agua, y después se seca para obtener la deseada resina de poliamida aromática con una menor cantidad de impurezas iónicas.

La viscosidad intrínseca (medida en una disolución de 0,5 g/dl de N,N-dimetilacetamida a 30°C) de la resina de poliamida aromática que se va a usar en la presente invención es preferiblemente de 0,1 a 4,0 dl/g. Generalmente, si la resina tiene o no un grado de polimerización medio preferible, se determina mediante referencia a la viscosidad intrínseca. Una viscosidad intrínseca menor de 0,1 dl/g no es preferida por la mala formación de película o la baja exhibición de las propiedades de la resina de poliamida aromática. Por otro lado, una viscosidad intrínseca mayor de 4,0 dl/g es demasiado alta en el grado de polimerización, y da lugar a la aparición de varios problemas tales como una mala solubilidad y una mala capacidad de moldeo.

Los valores de m y n de la resina de poliamida de la fórmula (1) así obtenida dependen de la proporción entre la aportación del ácido dicarboxílico aromático sin ningún grupo hidroxifenólico y el ácido dicarboxílico aromático con un grupo hidroxifenólico. La proporción es típicamente de 2 a 200, y preferiblemente de 5 a 150 en un valor medio.

Según el proceso de producción de la presente invención, la capa de resina puede obtenerse eliminando el disolvente orgánico del barniz que contiene la resina de poliamida aromática, la resina epoxi y el disolvente orgánico. La resina epoxi que puede usarse en este barniz no es crítica siempre que la resina epoxi tenga dos o más grupos epoxi en una molécula, que incluyen, por ejemplo, una resina epoxi de tipo bisfenol A, una resina epoxi de tipo bisfenol F, una resina de tipo fenol novolac, una resina epoxi de tipo cresol novolac, una resina epoxi de tipo bifenol, una resina epoxi de tipo trifenilmetano, una resina epoxi de tipo bifenil novolac y una resina epoxi de tipo alicíclica. Estas pueden usarse individualmente o en combinación de dos clases o más.

La cantidad de resina epoxi que se va a usar en el barniz es preferiblemente de 0,5 a 1,5 equivalentes relativa a 1 equivalente del hidrógeno activo de la resina de poliamida aromática. El equivalente de hidrógeno activo de la resina de poliamida aromática puede calcularse a partir del contenido en grupos amino en los extremos moleculares y los grupos hidroxifenólicos de la molécula. Si la cantidad es menor de 0,5 equivalentes, o mayor de 1,5 equivalentes relativos a 1 equivalente del hidrógeno activo, el curado sería incompleto y no se podrían obtener las buenas propiedades físicas del material curado.

También, el barniz puede contener un acelerador del curado. Algunos ejemplos de los aceleradores del curado que pueden usarse incluyen imidazoles tales como 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-

fenilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroxiimidazol y 2-fenil-4-metil-5-dihidroxiimidazol, aminas terciarias tales como 2-(dimetilaminometil)fenol y 1,8-diaza-biciclo(5,4,0)undeceno-7, fosfinas tales como trifenilfosfina, y compuestos metálicos tales como octilato de estaño. Si es necesario se usa el acelerador del curado de 0,01 a 5,0 partes en peso relativas a 100 partes en peso de la resina de poliamida aromática.

5 La composición de resina epoxi de la presente invención puede contener opcionalmente un agente de relleno inorgánico. Algunos ejemplos específicos de agentes de relleno inorgánicos usados incluyen sílice, alúmina y talco. En la composición de resina epoxi de la presente invención se usa el agente de relleno inorgánico en una cantidad del 0 al 90% en peso. Adicionalmente, pueden añadirse agentes de liberación tales como un agente de
10 acoplamiento de silano, ácido esteárico, ácido palmítico, estearato de cinc y estearato cálcico, y varios agentes de combinación tales como pigmentos, en la composición de resina epoxi de la presente invención.

15 El barniz usado en la presente invención se obtiene disolviendo la resina epoxi y la resina de poliamida aromática descrita anteriormente en un disolvente orgánico. Algunos ejemplos de disolventes que se van a usar incluyen disolventes amídicos tales como γ -butirolactonas, N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilimidazolidinona, sulfonas tales como tetrametilsulfona, disolventes de éter tales como dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, propilenglicol, propilenglicol monometil éter, monoacetato de propilenglicol monometil éter y propilenglicol monobutil éter, disolventes de cetona tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclopentanona y ciclohexanona, y disolventes aromáticos tales como tolueno y xileno. La
20 concentración del contenido sólido (la concentración de componentes distintos al disolvente) contenida en el barniz así obtenido es típicamente del 10 al 80% en peso, y preferiblemente del 20 al 70% en peso.

25 En la presente invención, con objeto de formar industrialmente la capa de resina en una lámina metálica, el barniz anterior se descarga desde una ranura formadora de película sobre la superficie de la lámina metálica. Los procesos de recubrimiento incluyen procesos que usan un recubridor en rodillo, un recubridor en coma, un recubridor de cuchillo, un recubridor de flujo en cámara cerrada y un recubridor de precintado. Para un simple recubrimiento en un laboratorio puede usarse un aplicador.

30 A continuación, el disolvente orgánico se elimina mediante su calentamiento a entre 60 y 180°C desde el barniz aplicado sobre la lámina. Este proceso puede realizarse a presión reducida o bajo radiación infrarroja. Después de eliminar el disolvente, se aplica una lámina metálica en la superficie de la resina, y la capa de resina se calienta a una presión elevada a entre 150 y 250°C durante entre 0,1 y 10 horas para curar la resina, obteniendo la deseada placa flexible impresa en dos caras. El espesor de la capa de resina depende de la concentración del contenido sólido en el barniz que se va a recubrir, y es típicamente de 2 a 200 μm , y preferiblemente de 3 a 150 μm .

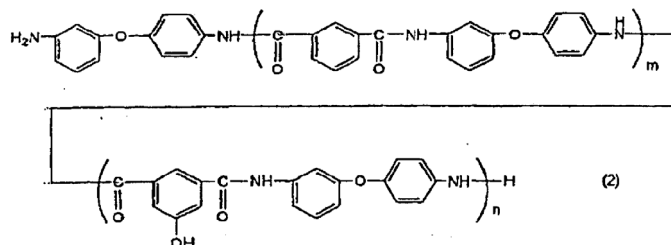
35 Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se explicará adicionalmente específicamente con Ejemplos, en los que "parte" significa "parte en peso" salvo que se indique de otro modo.

40 Ejemplo Sintético 1

45 En un matraz provisto con un termómetro, un tubo de enfriamiento, un tubo de fraccionamiento y un agitador, bajo purga con nitrógeno, se colocaron 2,7 partes de ácido 5-hidroxiisoftálico, 119,6 partes de ácido isoftálico, 150 partes de 3,4'-diamino difenil éter, 7,8 partes de cloruro de litio, 811,5 partes de N-metilpirrolidona y 173,6 partes de piridina y se agitaron para disolverlas, y después se añadieron 376,2 partes de trifenil fosfito. La mezcla se sometió a una reacción de condensación a 95°C durante 4 horas para obtener una disolución de reacción (A) de una resina de poliamida. En la disolución de reacción (A) se vertieron 490 partes de agua a 90°C durante 2 horas y después se dejó reposar. Después de que la disolución de reacción (A) se separara en una capa acuosa como capa superior y una capa oleosa (capa de resina) como capa inferior, la capa superior se eliminó mediante decantación. La cantidad de agua descartada era de 1.100 partes. A la capa oleosa (capa de resina) se añadieron 610 partes de N,N-dimetilformamida y la capa oleosa se diluyó. A continuación se vertieron 245 partes de agua a 90°C durante 1 hora. La capa superior se eliminó mediante decantación. La cantidad de agua descartada era de 1.100 partes. La etapa de lavado anterior se repitió 3 veces para obtener 1.600 partes de una disolución tratada de una resina de poliamida aromática. Esta disolución de poliamida se vertió en 3.200 partes de agua agitada usando un embudo de vertido, y los particulados de la resina de poliamida aromática precipitaron, y los precipitados se filtraron. Las tortas húmedas así obtenidas se dispersaron en 2.400 partes de metanol, y la disolución dispersada se puso a reflujó durante 2 horas con agitación. Entonces se eliminó el metanol mediante filtración. Las tortas húmedas así obtenidas se lavaron con 1.600 partes de agua y se secaron para obtener 240 partes de la resina de poliamida aromática representada

por la siguiente fórmula (2).



- 5 La cantidad total de fósforo contenida en esta resina de poliamida aromática se descompuso oxidativamente en húmedo con ácido sulfúrico y ácido nítrico, y se cuantificó mediante fotometría de absorción con azul de molibdeno-ácido ascórbico. La cantidad era de 550 ppm. La viscosidad intrínseca de la resina de poliamida aromática preparada era de 0,52 dl/g (disolución de dimetilacetamida, 30°C), el valor de m era de aproximadamente 39,2, y el valor de n era de aproximadamente 0,8. El equivalente de hidrógeno activo de la resina de poliamida aromática que
10 contiene hidroxilo fenólico, calculado a partir de la proporción de suministro con respecto al grupo epoxi, era de aproximadamente 5000 g/eq.

- 15 Se preparó un barniz usando 7,50 partes de la resina de poliamida aromática así obtenida, 0,42 partes de NC-3000 (elaborado por Nippon Kayaku Co., Ltd., equivalentes de epoxi: 275 g/eq, punto de ablandamiento: 55°C) como una resina epoxi, 0,01 partes de 2 FZ-PW (elaborado por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION) como un catalizador de curado, y 17 partes de N-metilpirrolidona como disolvente, y agitándolos y disolviéndolos.

Ejemplo de Prueba 1

- 20 El barniz preparado mediante el ejemplo sintético 1 se aplicó con un espesor de 100 μm sobre una superficie rugosa de una lámina de cobre electrolítica con un espesor de 18 μm usando un aplicador, y se secó a 130°C durante 30 minutos para eliminar el disolvente. Entonces el barniz se curó a 180°C durante 1 hora, obteniendo una placa flexible de una cara. No se observó curvamiento a temperatura ambiente tras el curado.

- 25 No se observó ningún aspecto anormal en la lámina de cobre tras hervir la placa flexible de una cara durante 30 minutos y después poner en contacto la superficie de poliimida con un baño de soldadura a 260°C durante 30 segundos.

- 30 Cuando la lámina de cobre de la así obtenida placa flexible de una cara se eliminó mediante decapado y se midió la temperatura de transición vítrea de la capa de resina, la temperatura de transición vítrea era de 235°C. Cuando se observó la incombustibilidad basada en el estándar UL94, la incombustibilidad era el nivel V-0.

Ejemplo 1

- 35 El barniz obtenido en el ejemplo sintético 1 se aplicó con un espesor de 100 μm sobre una superficie rugosa de una lámina de cobre electrolítica con un espesor de 18 μm usando un aplicador, y se secó a 130°C durante 30 minutos para eliminar el disolvente. Entonces se adhirió una lámina de cobre electrolítica con un espesor 18 μm en la superficie de la resina, y la resina se curó a 180°C durante 1 hora con una presurización a 30 kg/cm² con una prensa de placas calientes, obteniendo una placa flexible con dos caras.

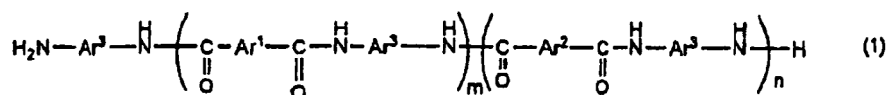
- 40 El valor de adhesión de la placa flexible con dos caras así obtenida se midió mediante una prueba de desprendimiento de la lámina de cobre basada en el estándar JIS-C6471, y fue de 2,1 kg/cm.

45

REIVINDICACIONES

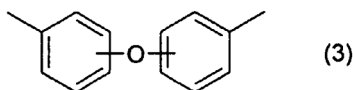
1. Un proceso para producir una placa flexible impresa en dos caras que comprende las etapas de:

5 aplicar directamente un barniz que comprende una resina de poliamida aromática representada por la siguiente fórmula (1), una resina epoxi, y un disolvente orgánico a una lámina metálica, eliminar el disolvente para formar una capa de resina, y
10 aplicar otra lámina metálica en el lado de la capa de resina y curar la capa de resina,

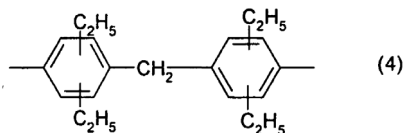


en la fórmula (1), m y n son valores medios, m+n es un número positivo de 2 a 200, n es un número positivo de 0,1 o mayor;

15 Ar¹ es un grupo aromático divalente;
Ar² es un residuo aromático divalente con un grupo hidroxifenólico; y
Ar³ se elige del grupo formado por la fórmula (3)



20 y la fórmula (4):



25 2. Una placa flexible impresa en dos caras consistente en tres capas, en la que las tres capas consisten en una capa aislante que comprende una resina de poliamida aromática con un grupo hidroxifenólico representado por la fórmula (1) en la reivindicación 1 y una resina epoxi, y láminas metálicas provistas en ambas caras de la capa aislante.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido gran cuidado al recopilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones, y la OEP renuncia a cualquier obligación a este respecto.

Documentos patentes citados en la descripción

- JP 61245868 A [0002]
- WO 0200791 A [0002]
- WO 2004048436 A [0002]
- JP 03164241 A [0002]
- EP 1333077 A1 [0002]
- JP 8143661 A [0009]