

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 507**

51 Int. Cl.:  
**C08L 85/02** (2006.01)  
**C08K 5/357** (2006.01)  
**C08K 5/5399** (2006.01)  
**C08L 79/04** (2006.01)  
**C08J 5/24** (2006.01)  
**H05K 1/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10173740 .1**
- 96 Fecha de presentación: **23.08.2010**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2290009**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54 Título: **Composición de resina retardante de llama libre de halógenos y preimpregnado, laminado y laminado para circuito impreso fabricados a partir de la misma**

30 Prioridad:  
**24.08.2009 CN 200910189728**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.06.2012**

73 Titular/es:  
**Guangdong Shengyi Sci. Tech Co., Ltd.  
no.411 Guangsui Rd. Wanjiang Zone Dongguan  
City  
Guangdong, CN**

72 Inventor/es:  
**He, Yueshan;  
Cheng, Tao;  
Su, Shiguo;  
Wang, Biwu y  
Li, Jie**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 383 507 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 retardante de llama libre de halógenos y preimpregnado, laminado y laminado para circuito impreso fabricados a partir de la misma

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina, especialmente se refiere a una composición de resina retardante de llama libre de halógenos y a un preimpregnado, un laminado y un laminado para circuito impreso que se fabrican a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos.

### Antecedentes de la invención

- 10 Desde siempre, los laminados usados para el circuito impreso adoptan usualmente un retardante de llama de halógenos para evitar la combustión, en particular adoptan resina epoxi de tetrabromobisfenol-A. Esta resina epoxi bromada tiene buena capacidad retardante de llama, pero producirá gas bromuro de hidrógeno cuando arde. De todas maneras, en años recientes, carcinógenos, tales como dioxina y dibenzofurano, se detectan en los productos de combustión de equipamientos eléctricos y electrónicos de desecho que contienen halógenos tales como cloro y bromo. Así, la aplicación de las resinas epoxi bromadas es limitada.

- 15 Con las directivas de la UE relativas a WEEE (Equipamiento Eléctrico y Electrónico de Desecho) y a RoHS (Restricción de Sustancias Potencialmente Peligrosas en Equipamiento Eléctrico y Electrónico) que se pusieron en práctica el 1 de julio del 2006, los laminados libres de halógenos y retardantes de llama en desarrollo usados en circuitos impresos han llegado a ser el trabajo clave de la industria.

- 20 Por otra parte, con los tiempos libre de plomo que vienen, para una placa de circuitos impresos, además de la propiedad retardante de llama libre de halógenos, llega a ser importante también la función de ser compatible con soldadura libre de plomo. Así, los laminados usados para el circuito impreso también requieren más resistencia térmica y fiabilidad que nunca antes.

- 25 Para resolver los problemas mencionados anteriormente, la Patente China N.º: ZL200410051855.3 revela una composición de resina que adopta la resina epoxi que contiene fósforo y resina de benzoxazina de bisfenol-A como la resina de base. La resina curada tiene temperatura de transición vítrea (Tg) alta, resistencia térmica alta, factor de disipación dieléctrica bajo, C.T.E. bajo y buena capacidad retardante de llama. Pero, dado que la resina base es resina epoxi que contiene fósforo y resina de benzoxazina de bisfenol-A, la resina curada es comparativamente frágil y tiene procesabilidad general, resistencia a la flexión baja y resistencia química comparativamente pobre.

- 30 Y, la Patente China N.º: ZL02803484.8 revela una composición de resina que adopta la resina de benzoxazina de bisfenol-F y resina epoxi de bisfenol-F como la resina de base. La resina curada tiene temperatura de transición vítrea (Tg) alta, resistencia térmica alta, módulo de elasticidad alto, factor de disipación dieléctrico bajo, capacidad retardante de llama buena y procesabilidad buena. Pero, dado que un retardante de llama de tipo fosfato condensado se añade a la composición de resina, la resistencia química y la propiedad anti-CAF de la resina curada pueden no estar garantizadas, es decir, la fiabilidad a largo plazo está en gran riesgo.

- 35 De todas maneras, la Patente China N.º: ZL01814589.2 revela una composición de resina epoxi de tipo retardante de llama libre de halógenos que adopta un compuesto de fenoxifosfaceno. Los laminados usados para circuito impreso que usan la composición de resina tienen resistencia térmica buena, humedad baja y capacidad retardante de llama buena. Comparando el retardante de llama de fenoxifosfaceno anteriormente mencionado con los retardantes de llama que contienen fósforo comunes (tales como fosfato condensado), se puede disolver en un disolvente orgánico y distribuirse uniformemente fácilmente en una composición de resina. Y, ello tiene las ventajas tales como tener una temperatura de descomposición térmica comparativamente alta, tener humedad baja y ser difícil de hidrolizar. Pero, dado que la resina de base de la composición de resina en la patente es una resina epoxi normal y resina fenólica, que no tiene capacidad retardante de llama por sí misma, se debe añadir abundancia de compuesto de fenoxifosfaceno (aproximadamente al 23-31 % en peso) con el fin de conferir capacidad retardante de llama suficiente. Si los laminados están en condiciones de temperatura alta, el compuesto de fenoxifosfaceno puede migrar o incluso agotarse y las propiedades físicas tales como la resistencia a la flexión caerán abruptamente.

### Sumario de la invención

- 50 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que incremente grandemente la capacidad retardante de llama utilizando el efecto retardante de llama sinérgico de un compuesto de fenoxifosfaceno y un compuesto que contenga un anillo de dihidrobenzoxazina.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un preimpregnado fabricado a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que tenga capacidad retardante de llama excelente, así como temperatura de transición vítrea (Tg) alta, resistencia térmica alta, fuerza de flexión alta, fiabilidad alta, factor de disipación dieléctrica bajo, humedad baja, C.T.E bajo, resistencia química buena y procesabilidad buena.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un laminado fabricado a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que tenga capacidad retardante de llama excelente, así como temperatura de transición vítrea (Tg) alta, resistencia térmica alta, fuerza de flexión alta, fiabilidad alta, factor de disipación dieléctrica bajo, humedad baja, C.T.E bajo, resistencia química buena y procesabilidad buena.

- 5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un laminado para circuito impreso fabricado a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que tenga capacidad retardante de llama excelente, así como temperatura de transición vítrea (Tg) alta, resistencia térmica alta, fuerza de flexión alta, fiabilidad alta, factor de disipación dieléctrica bajo, humedad baja, C.T.E bajo, resistencia química buena y procesabilidad buena.

10 Para lograr los objetivos anteriormente mencionados, la presente invención proporciona una composición de resina retardante de llama libre de halógenos que comprende, calculando de acuerdo con las partes en peso de sólidos orgánicos:

(A) 40-80 partes en peso de la mezcla de un compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y un compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) y la proporción en peso entre el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) que está entre 1:10 y 1:2;

- 15 (B) 15-45 partes en peso de un compuesto poliepoxi;

(C) 5-25 partes en peso de un endurecedor de tipo resina fenólica;

(D) 0,1-1 partes en peso de un compuesto de tipo imidazol como el acelerador de curado.

20 La presente invención también proporciona un preimpregnado fabricado a partir de composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que comprende un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos que se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.

25 La presente invención también proporciona un laminado fabricado a partir de composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que comprende una pluralidad de preimpregnados mutuamente solapados; cada preimpregnado incluye un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos que se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.

30 La presente invención también proporciona un laminado de circuito impreso fabricado a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que comprende una pluralidad de preimpregnados solapados mutuamente y una lámina de metal dispuesta para una o dos superficies de los preimpregnados solapados; cada preimpregnado incluye un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos que se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.

35 Las ventajas de la presente invención son que: ① la composición de resina retardante de llama libre de halógenos proporcionada por la presente invención adopta el compuesto de fenoxifosfaceno como el retardante de llama. El compuesto de fenoxifosfaceno y el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxazina tienen un efecto retardante de llama sinérgico fuerte, de modo que, en la condición de reducir grandemente la cantidad de uso del compuesto de fenoxifosfaceno, la capacidad retardante de llama puede lograrse aún, es decir, la eficiencia retardante de llama se incrementa grandemente. Además, cuando el laminado está en condición de temperatura alta, los problemas tales como que el compuesto de fenoxifosfazeno migre o incluso se agote y que las propiedades físicas tales como la fuerza de flexión caigan abruptamente no ocurrirán. ② La composición de resina retardante de llama libre de halógenos proporcionada por la presente invención adopta el compuesto fenoxifosfaceno como el retardante de llama, que tiene buena resistencia química y es difícil de hidrolizar. El laminado recubierto de cobre preparado para circuito impreso tiene buena resistencia química y propiedad anti-CAF, es decir, la fiabilidad es buena. ③ La composición de resina retardante de llama libre de halógenos proporcionada por la presente invención adopta una resina de benzoxacina como la resina de base, así, el preimpregnado, el laminado y el laminado revestido de cobre para circuito impreso que está hecho a partir de la composición de resina que tiene temperatura de transición vítrea (Tg) alta, resistencia térmica alta, factor de disipación dieléctrica bajo, humedad baja, y C.T.E bajo, etc. Además, las resinas epoxi se introducen para superar grandemente la fragilidad de la resina de benzoxazina, así, la resina curada tiene comparativamente fuerza de flexión alta y procesabilidad buena.

50 **Descripción de las realizaciones preferidas**

Calculando de acuerdo con las partes en peso de sólidos orgánicos, la composición de resina retardante de llama libre de halógenos de la presente invención comprende:

(A) 40-80 partes en peso de la mezcla de un compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y un compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) y la proporción en peso entre el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) que está entre 1:10 y 1:2;

(B) 15-45 partes en peso de un compuesto poliepoxi;

5 (C) 5-25 partes en peso de un endurecedor de tipo resina fenólica;

(D) 0,1-1 partes en peso de un compuesto de tipo imidazol como el acelerador de curado.

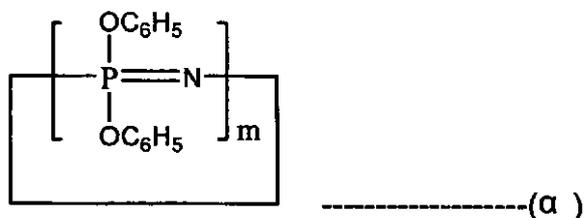
10 En la presente invención, el contenido de fósforo de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos se controla para estar entre el 1 % en peso y el 5 % en peso y el contenido en nitrógeno se controla para estar entre el 1 % en peso y el 10 % en peso y el contenido de halógenos se controla para estar por debajo del 0,09 % en peso. La descripción detallada siguiente describe los componentes de la presente invención.

15 En la presente invención, el punto de reblandecimiento del compuesto de fenoxifosfaceno (A1) en el componente (A) está entre 60 °C y 150 °C, lo que es una mezcla de los compuestos seleccionados a partir de los compuestos de ciclofenoxifosfaceno mostrados con la fórmula estructural (α) y los compuestos de fenoxifosfaceno lineales mostrados con la fórmula estructural (β) y los componentes del compuesto de fenoxifosfaceno (A1) son según lo siguiente:

① compuesto hexafenoxiciclotrifosfaceno (m = 3), del que la proporción en peso está entre el 70 % y el 90 %;

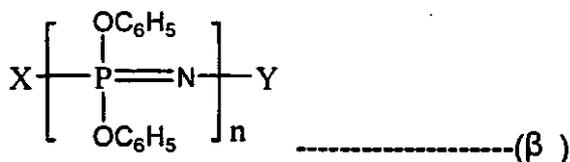
② compuesto octafenoxiciclotetrafosfaceno (m = 4), del que la proporción en peso está entre el 3 % y el 20 %;

③ otros compuestos de ciclofenoxifosfaceno, en los que  $m \geq 5$  y los compuestos de fenoxifosfaceno lineales, de los que la proporción en peso está entre el 1 % y el 10 %;



20

en la que, m representa un número entero entre 3 y 25;



en la que, X representa  $-N=P(OC_6H_5)_3$  o  $-N=P(O)C_6H_5$  e Y representa  $-P(OC_6H_5)_4$  o  $-P(O)(C_6H_5)_2$ ; n representa un número entero entre 3 y 100.

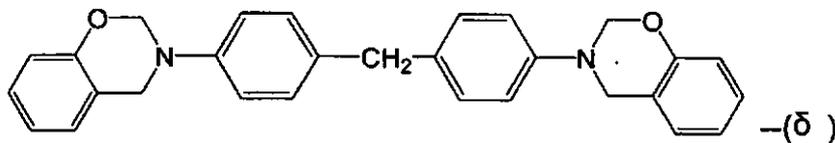
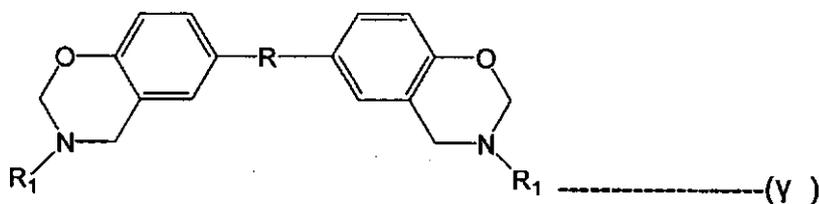
25 Comparando con los retardantes de llama de fosfato condensado comunes, el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) puede disolverse en un disolvente orgánico y se distribuye uniformemente fácilmente en una composición de resina. Y, ello tiene las ventajas tales como tener una temperatura de descomposición térmica comparativamente alta, tener humedad baja y ser difícil de hidrolizar. Si los componentes del compuesto fenoxifosfaceno (A1) son todos los compuestos de ciclofenoxifosfaceno, su disolubilidad en un disolvente orgánico no será buena. Así, debe contenerse una cierta cantidad de compuesto de fenoxifosfaceno lineal para provocar su disolubilidad. Pero el contenido de compuesto lineal de fenoxifosfaceno debe ser moderado, o conducirá al punto de reblandecimiento del compuesto de fenoxifosfaceno (A1) siendo relativamente bajo. De todas maneras, si el punto de reblandecimiento del compuesto de fenoxifosfaceno (A1) es inferior a 60 °C, la temperatura de transición vítrea de la resina curada se reducirá; si el punto de reblandecimiento es superior a 150 °C, la compatibilidad entre el compuesto fenoxifosfaceno

30

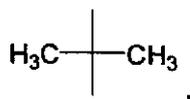
y los otros componentes llegará a ser mala. Si la cantidad de uso del compuesto de fenoxifosfaceno (A1) es demasiado poca, el efecto retardante de llama no se obtendrá. Si la cantidad de uso es demasiada, las otras propiedades de la resina curada estarán afectadas: si la resina curada está en condición de temperatura alta, el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) puede migrar o incluso agotarse y las propiedades físicas tales como la fuerza de flexión caerán abruptamente.

En la presente invención, el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) es un retardante de llama que contiene nitrógeno o que contiene fósforo. Su mecanismo retardante de llama comprende retardo de llama en fase gaseosa y retardo de llama en fase sólida. Pero si se usa solo, el material retardante de llama se libera comparativamente lentamente, es decir, la eficiencia retardante de llama no es alta. Formando un compuesto con el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) que tiene capacidad de retardo de llama por sí mismo y el compuesto fenoxifosfaceno (A1), pueden acelerar sinérgicamente e iniciar sinérgicamente los materiales retardantes de llama que liberan compuesto de fenoxifosfaceno (A1), de modo que la eficiencia retardante de llama puede incrementarse grandemente.

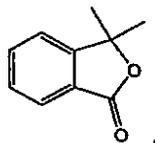
En la presente invención, el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) en el componente (A) se puede preparar con un compuesto de fenoles que comprenden hidroxilo, amina primaria y formaldehído a través de la reacción siguiente y comprende al menos un compuesto de resina de benzoxacina de bisfenol-A, resina de benzoxacina de bisfenol-F, resina de benzoxacina de fenoltaleína y resina de benzoxacina de MDA (4,4'-metilenedianilina) mostrada con la fórmula estructural (γ) o (δ) relativamente.



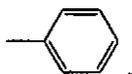
en las que, R es



-CH<sub>2</sub>-, o



y R1 es



5 Para que el metileno exista en la estructura molecular de la resina de benzoxazina de bisfenol-F anteriormente mencionada, el armazón tiene una dureza comparativamente buena manteniendo mientras una cierta rigidez, mientras que la resina de benzoxacina de fenoltaleína y la resina de benzoxacina de MDA tienen mejor resistencia al calor. Las resinas de benzoxacina puede usarse solas o junto con cada una de las otras.

10 La cantidad de uso del componente A es 40-80 partes en peso y para garantizar el efecto retardante de llama sinérgico bueno entre el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) y para evitar los efectos negativos del compuesto de fenoxifosfaceno (A1), la proporción en peso entre el compuesto fenoxifosfaceno (A1) y el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) se prefiere para estar entre 1:10 y 1:2.

15 El componente (B) de la presente invención, es decir, el compuesto poliepoxi, es en particular resina epoxi de bisfenol-A, resina epoxi de bisfenol-F, resina epoxi fenol novolac, resina epoxi o-cresol novolac, resina epoxi bisfenol-A novolac, resina epoxi libre de halógenos que contiene oxazolidona, o epóxido de polibutadieno. De acuerdo con el uso, pueden usarse solos o junto con cada uno de los otros. Por ejemplo, una resina curada que usa resina epoxi de bisfenol-F tiene buena dureza y una resina curada que usa resina epoxi bisfenol-A novolac o resina epoxi o-cresol novolac tiene una temperatura de transición vítrea comparativamente alta. La cantidad de uso del compuesto de poliepoxi ha sido mejor 15-45 partes en peso y la cantidad de uso preferida es 20-40 partes en peso.

20 El componente (C) de la presente invención, es decir, el endurecedor de tipo de resina fenólica, es en particular resina de fenol novolac, resina de bisfenol-A novolac, resina de novolac que contiene nitrógeno, o resina de novolac que contiene fósforo. Pueden usarse solas o junto con cada una de las otras. Se prefiere la resina de novolac que contiene nitrógeno o la resina de novolac que contiene fósforo, dado que tienen buena capacidad retardante de llama y pueden incrementar la temperatura de transición vítrea (Tg) de una resina curada. La cantidad de uso del componente (C) se prefiere que sea 5-25 partes en peso. Si ella es inferior a 5 partes en peso, la temperatura de transición vítrea de la resina curada se incrementa no mucho y si ella es superior a 25 partes en peso, la resistencia térmica de la resina curada llegará a ser mala.

25 El componente (D) de la presente invención, es decir, el acelerador de curado para la composición de resina, puede ser al menos un compuesto de 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y 2-undecilimidazol. La cantidad de uso del componente (D) es 0,1-1 partes en peso.

30 La presente invención puede comprender también un componente (E), es decir, la carga inorgánica. La carga inorgánica se usa para ajustar algunas propiedades físicas de la composición. La carga inorgánica puede ser una carga inorgánica general tal como hidróxido de aluminio, sílice, zeolita, wolastonita, sílice, óxido de magnesio, silicato de calcio, carbonato de calcio, arcilla, polvos de talco y mica. La carga inorgánica puede seleccionarse de acuerdo con el uso. En particular, se prefieren hidróxido de aluminio y sílice, ya que pueden usarse como el aditivo retardante de llama para el compuesto de fenoxifosfaceno. Para el peso de los sólidos orgánicos en la composición de epoxi retardante de llama libre de halógenos, la cantidad de uso de la carga inorgánica es 6-300 partes en peso y se prefiere que sean 30-100 partes en peso.

35 La presente invención también proporciona un preimpregnado fabricado a partir de composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que comprende un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos que se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.

40 La presente invención también proporciona un laminado fabricado a partir de composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que comprende una pluralidad de preimpregnados mutuamente solapados; cada preimpregnado incluye un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos que se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.

45 La presente invención también proporciona un laminado para circuito impreso fabricado a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que comprende una pluralidad de preimpregnados solapados mutuamente y una lámina de metal dispuesta para una o dos superficies de los preimpregnados solapados; cada preimpregnado incluye un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos que se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.

El preimpregnado de la presente invención se hace calentando y secando la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, que usa una tela no tejida u otras telas, tales como fibra natural, fibra de síntesis orgánica y fibra inorgánica, como el material de base. El procedimiento de preparación convencional de la composición de resina de la presente invención comprende: primero añadir sólidos y después añadir un disolvente líquido; agitar hasta que los sólidos estén disueltos por completo, después añadir una resina líquida y un acelerador y después continuar para agitar uniformemente; finalmente añadir disolvente PM (1-metoxi-2-propanol) para ajustar el contenido en sólidos de la solución para estar en el intervalo del 65 %-75 %, así como para obtener un barniz líquido, es decir, la resina retardante de llama libre de halógenos de la presente invención; sumergir una tela o una tela orgánica, tal como un tejido de vidrio, en el barniz líquido, calentar y secar el tejido de vidrio en un horno a 160 °C durante 4 minutos, obteniendo de este modo la composición de resina de la presente invención.

El laminado para circuito impreso de la presente invención comprende una lámina que está fabricada por dos o sobre dos piezas de preimpregnados que se unen conjuntamente por medio de calentamiento y presurización y una lámina de metal que se une a una o dos superficies del laminado. El laminado se fabrica a partir de ocho piezas de los preimpregnados mencionados anteriormente y dos piezas de láminas de metal (35 µm de grosor) que se solapan mutuamente y después se laminan en una máquina de laminado, tal como para producir un laminado con superficies de láminas de metal dobles. La laminación debería cumplir los siguientes requisitos que: ① la velocidad de calentamiento de laminación generalmente debería controlarse en el intervalo de 1,5-2.5 °C/min mientras que la temperatura del material está en el intervalo de 80 °C-140 °C; ② mientras que la temperatura del material de capa más externa está en el intervalo de 80 °C-100 °C, una presión de laminación total de aproximadamente 2413165,68 pascales (350 psi) debería aplicarse; ③ mientras que se cura, la temperatura del material se controla a 185 °C y se mantiene durante 60 minutos. El material de la lámina metálica no está limitado, lo que puede ser una lámina de cobre, una lámina de níquel, una lámina de aluminio, o una lámina de SUS, etc.

Midiendo propiedades, tales como factor de disipación dieléctrica, resistencia térmica, humedad, C.T.E, temperatura de transición vítrea y capacidad retardante de llama, del laminado producido mencionado anteriormente (ocho piezas de preimpregnados) usado para circuito impreso, la presente invención se describe detalladamente adicionalmente con las siguientes realizaciones.

Por favor remitirse a las reivindicaciones 1-12 y a los ejemplos de comparación 1-2.

Las realizaciones de la presente invención se describen detalladamente como sigue. Las realizaciones no están para limitar el alcance de la presente invención. En adelante, salvo explicación especial, la parte representa partes en peso y "%" representa tanto por ciento en peso.

(A1) compuesto de fenoxifosfaceno

SPB-100 (nombre comercial de Otsuka Chemical Co., Ltd);

(A2) compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina

(A2-1) LZ 8280 (nombre comercial de Huntsman Advanced Materials)

(A2-2) D125 (nombre comercial de Sichuan EM Technology)

(B) resina epoxi libre de halógenos

(B-1) XZ 97103 (nombre comercial de Dow Chemical);

(B-2) EPON SU-8 (nombre comercial de Hexion Specialty Chemicals);

(C) endurecedor de tipo resina fenólica

(C-1) PHL6635 (nombre comercial de Hexion Specialty Chemicals);

(C-2) PS 6313 (nombre comercial de GUN EI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.);

(C-3) XZ 92741 (nombre comercial de Dow Chemical);

(D) acelerador de curado

2-fenilimidazol (SHIKOKU Chemicals Co.)

(E) carga inorgánica

(E-1) hidróxido de aluminio (pureza por encima del 99 %);

(E-2) sílice (pureza por encima del 99 %).

# ES 2 383 507 T3

Tabla 1: fórmula de composición I (partes en peso)

	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6
A <sub>1</sub>	18	18	18	18	18	18
A <sub>2</sub> -1	45	45	45	45		
A <sub>2</sub> -2					45	45
B-1	25	25			25	
B-2			25	25		25
C-1	4	7	7	4	7	4
C-2	7	4	4	7	4	7
D	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
E-1						
E-2						

Tabla 2: fórmula de composición II (partes en peso)

	Realización 7	Realización 8	Realización 9	Realización 10	Realización 11	Realización 12
A <sub>1</sub>	18	15	15	15	15	15
A <sub>2</sub> -1	25	46	46			26
A <sub>2</sub> -2	20			46	46	20
B-1		26		26		
B-2	25		26		26	26
C-1	4	8	4	8	4	4
C-2	7	4	8	4	8	8
D	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
E-1		30	10	30	10	10
E-2		10	30	10	30	30

Tabla 3: fórmula de composición III (partes en peso)

	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2
A <sub>1</sub>	25	25
A <sub>2</sub> -1	35	
A <sub>2</sub> -2		35
B-1		28
B-2	28	
C-1	4	4
C-2	7	7
C-3		
D	1,0	1,0
E-1	20	20
E-2	20	20

5

Tabla 4: evaluación de propiedades I

	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6
temperatura de transición vítrea (T <sub>g</sub> , °C)	144	156	173	184	167	196
fuerza de despegue (N/mm)	1,45	1,57	1,43	1,52	1,42	1,51
capacidad retardante de llama (1,60 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
capacidad retardante de llama (0,80 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
soldadura por inmersión (delaminación)	○	○	○	○	○	○
soldadura por inmersión (aparición de manchas blancas bajo la resina de soldadura)	○	○	○	○	○	○
humedad (%)	0,11	0,12	0,10	0,11	0,09	0,09

(continuación)						
factor de disipación dieléctrica (1 GHZ)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
fuerza de flexión (N/mm <sup>2</sup> )	630	650	640	640	540	570
perforabilidad	○	○	○	○	○	○
contenido de halógenos (%)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
resistencia a migración	○	○	○	○	○	○
Propiedad anti-CAF (horas)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
resistencia a bases	○	○	Δ	Δ	○	Δ

Tabla 5: evaluación de propiedades II

	Realización 7	Realización 8	Realización 9	Realización 10	Realización 11	Realización 12
temperatura de transición vítrea (Tg, °C)	192	151	163	175	201	198
fuerza de despegue (N/mm)	1,44	1,42	1,51	1,40	1,48	1,43
capacidad retardante de llama (1,60 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
capacidad retardante de llama (0,80 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
soldadura por inmersión (delaminación)	○	○	○	○	○	○
soldadura por inmersión (aparición de manchas blancas bajo la resina de soldadura)	○	○	○	○	○	○
humedad (%)	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08

(continuación)						
factor de disipación dieléctrica (1 GHZ)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
fuerza de flexión (N/mm <sup>2</sup> )	550	550	550	550	550	550
perforabilidad	○	○	○	○	○	○
contenido de halógenos (%)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
resistencia a migración	○	○	○	○	○	○
Propiedad anti-CAF (horas)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
resistencia a bases	Δ	○	○	○	○	Δ

Tabla 6: evaluación de propiedades III

	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2
temperatura de transición vítrea (Tg, °C)	141	153
fuerza de despegue (N/mm)	1,48	1,43
capacidad retardante de llama (1,60 mm)	V-0	V-0
capacidad retardante de llama (0,08 mm)	V-0	V-0
soldadura por inmersión (delaminación)	○	○
soldadura por inmersión (aparición de manchas blancas bajo la resina de soldadura)	○	○
humedad	0,09	0,09
factor de disipación dieléctrica (1 GHZ)	0,005	0,005
fuerza de flexión (N/mm <sup>2</sup> )	500	500
perforabilidad	○	○
contenido de halógenos (%)	0,03	0,03
resistencia a migración	Δ	Δ

## ES 2 383 507 T3

(continuación)		
Propiedad anti-CAF (horas)	> 1000	> 1000
resistencia a bases	Δ	○

El procedimiento de análisis de las propiedades anteriormente mencionadas es como sigue.

(a) temperatura de transición vítrea

5 De acuerdo con la calorimetría de barrido diferencial, la temperatura de transición vítrea se mide por el procedimiento de DSC establecido en IPC-TM-650 2.4.25.

(b) fuerza de despegue

De acuerdo con la condición experimental de "Después de Estrés Térmico" en el procedimiento establecido en IPC-TM-650 2.4.8, se mide la fuerza de despegue de la capa de cobertura de metal.

(c) propiedad retardante de llama

10 La propiedad retardante de llama se mide de acuerdo con el estándar de UL94.

(d) soldadura por inmersión

15 La muestra (un material de base de 100 x 100 mm) se mantiene durante 2 horas en un dispositivo de procesamiento de cocina a 121 °C a 105 Kpa, después se impregnó en un baño de soldadura a 260 °C durante 20 segundos; por inspección visual, se ve si existe delaminación o no y también se ve si si existe cuarteado o no. En las tablas, el símbolo ○ representa que nada cambia; el símbolo Δ representa que se produce aparición de manchas blancas bajo la resina de soldadura; el símbolo χ representa que ocurre delaminación.

(e) humedad

La humedad se mide de acuerdo con el procedimiento establecido en IPC-TM-650 2.6.2.1.

(f) factor de disipación dieléctrica

20 Por el procedimiento de resonancia usando una franja, factor de disipación dieléctrica a 1 GHz se mide de acuerdo con IPC-TM-650 2.5.5.5.

(g) fuerza de flexión

De acuerdo con el procedimiento establecido en IPC-TM-650 2.4.4, a temperatura ambiente, se aplican cargas a la muestra de dimensión y forma específicas para medir.

25 (h) perforabilidad

Perforar una base material de 1,6 mm de grosor con un dispositivo de troquel perforador de una cierta figura y después ello se examina por inspección visual. Donde las tablas, el símbolo ○ representa que en el borde del agujero no hay ninguna formación de halo. El símbolo Δ representa que el borde del agujero se proporciona con una formación de halo. El símbolo χ representa que el borde del agujero está resquebrajado.

30 (i) contenido de halógeno

De acuerdo con el Procedimiento de Prueba para Materiales Libres de Halógenos establecido en JPCA-ES-01-2003, el contenido de halógenos de un laminado revestido de cobre se mide por procedimiento de combustión de matraz de oxígeno y por cromatografía iónica.

(j) resistencia a migración

35 Calentar un material de base de 100 x100 mm en un horno a 200 °C durante 4 horas y después ello se examina por inspección visual. Donde las tablas, el símbolo ○ representa que nada se agota. El símbolo Δ representa que se agota un poco. El símbolo χ representa que se agota mucho.

(k) Propiedad anti-CAF

40 Se mide de acuerdo con el procedimiento establecido en el estándar de la compañía Q/DZAD650 2/6/25 de Guangdong Shengyi Sci. Tech Co., Ltd.

(I) resistencia a bases

5 Sumergir un material de base de 50 x 50 mm en solución de hidróxido de sodio al 10 % a 80 °C durante 60 minutos y después ello se examina por inspección visual. En las tablas, el símbolo ○ representa que nada cambia. El símbolo Δ representa aparición de manchas blancas bajo la resina de soldadura. El símbolo χ representa delaminación y ampolla.

10 En resumen, la presente invención puede obtener los efectos de temperatura de transición vítrea alta, fuerza de despegue alta, fuerza de flexión alta, fiabilidad alta, capacidad retardante de llama, resistencia térmica, resistencia química, humedad baja y factor de disipación dieléctrica bajo y tiene procesabilidad buena. En el intervalo de estándar libre de halógenos de JPCA, el contenido de halógenos puede cumplir el estándar V-0 en la prueba de propiedad retardante de llama UL94. La presente invención hace uso pleno del efecto retardante de llama sinérgico del compuesto de fenoxifosfaceno y de la resina de benzoxacina y el contenido de halógenos está por debajo del 0,09 % en peso, tal como para producir efecto de protección medioambiental.

Aunque la presente invención se ha descrito en detalle con las realizaciones citadas anteriormente, a pesar de eso ello no es para limitar el alcance de la invención.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de resina retardante de llama libre de halógenos calculada de acuerdo con las partes en peso de sólidos orgánicos que comprende:

5 (A) 40-80 partes en peso de una mezcla de un compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y un compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2), en la que la proporción en peso entre el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y el compuesto que contiene anillo de dihidrobenzoxacina (A2) está entre 1:10 y 1:2;

(B) 15-45 partes en peso de un compuesto de poliepoxi;

(C) 5-25 partes en peso de un endurecedor de tipo de resina fenólica; y

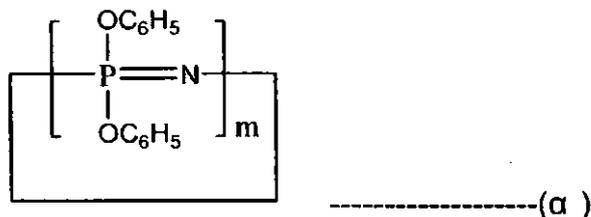
10 (D) 0,1-1 partes en peso de un compuesto de tipo imidazol como un acelerador de curado.

2. La composición de resina retardante de llama libre de halógenos según la reivindicación 1, en la que el punto de reblandecimiento del compuesto de fenoxifosfaceno (A1) está entre 60 °C y 150 °C y el compuesto de fenoxifosfaceno (A1) es una mezcla de compuestos seleccionados de compuestos de ciclofenoxifosfaceno con la fórmula estructural (α) y compuestos de fenoxifosfaceno lineales con la fórmula estructural (β), en la que los componentes son como sigue:

15 ① compuesto hexafenoxiciclotrifosfaceno (m = 3) del que la proporción en peso está entre el 70 % y el 90 %;

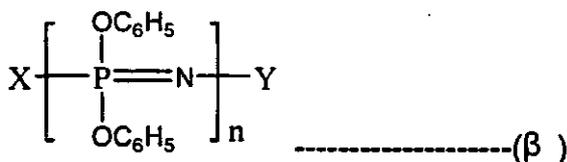
② compuesto octafenoxiciclotetrafosfaceno (m = 4) del que la proporción en peso está entre el 3 % y el 20 %;

③ otros compuestos de ciclofenoxifosfaceno (m ≥ 5) y los compuestos de fenoxifosfaceno lineales de los que la proporción en peso está entre el 1 % y el 10 %;



20

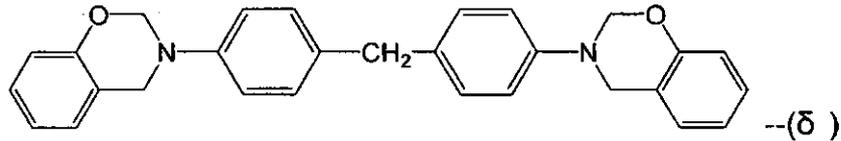
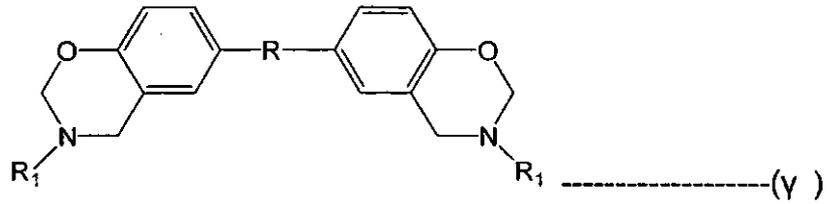
en la que m representa un número entero entre 3 y 25;



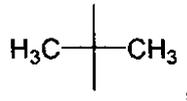
25

en la que, X representa -N=P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> o -N=P(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Y representa -P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> o -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y n representa un número entero entre 3 y 100.

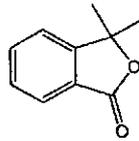
3. La composición de resina retardante de llama libre de halógenos según la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto que contiene anillos de dihidrobenzoxacina (A2) comprende al menos un compuesto seleccionado a partir de resina de benzoxacina de bisfenol-A, resina de benzoxacina de bisfenol-F, resina de benzoxacina de fenoltaleína y resina de benzoxacina de MDA (4,4'-metilendianilina) con la fórmula estructural (γ) o (δ);



en la que R es

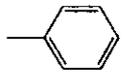


-CH<sub>2</sub>- o



5

y R1 es



10

4. La composición de resina retardante de llama libre de halógenos según cualquier reivindicación precedente, en la que el compuesto poliepoxi (B) es al menos un compuesto seleccionado a partir de resina epoxi de bisfenol-A, resina epoxi de bisfenol-F, resina epoxi fenol novolac, resina epoxi o-cresol novolac, resina epoxi bisfenol-A novolac, resina epoxi libre de halógenos que contiene anillo de oxazolidona y epóxido de polibutadieno.

5. La composición de resina retardante de llama libre de halógenos según cualquier reivindicación precedente, en la que el endurecedor de tipo resina fenólica es al menos un compuesto seleccionado de resina de fenol novolac, resina de bisfenol-A novolac, resina de novolac que contiene nitrógeno y resina de novolac que contiene fósforo.

15

6. La composición de resina retardante de llama libre de halógenos según cualquier reivindicación precedente, en la que el compuesto (D) de tipo imidazol como el acelerador de curado es al menos un compuesto seleccionado a partir de 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y 2-undecilimidazol.

7. La composición de resina retardante de llama libre de halógenos según cualquier reivindicación precedente que comprende 6-300 partes en peso de una carga inorgánica, en la que la carga inorgánica es una mezcla de hidróxido de aluminio y/o sílice y otras cargas inorgánicas.
- 5 8. Un preimpregnado obtenido u obtenible a partir de una composición de resina retardante de llama libre de halógenos según cualquier reivindicación precedente que comprende un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, en la que la composición de resina retardante de llama libre de halógenos se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.
- 10 9. Un laminado obtenido u obtenible a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende una pluralidad de preimpregnados solapados mutuamente, en los que cada preimpregnado incluye un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, en el que la composición de resina retardante de llama libre de halógenos se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.
- 15 10. Un laminado para un circuito impreso obtenido u obtenible a partir de la composición de resina retardante de llama libre de halógenos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende una pluralidad de preimpregnados mutuamente solapados y una lámina de metal dispuesta sobre una o dos superficies de los preimpregnados solapados donde cada preimpregnado incluye un material de base y la composición de resina retardante de llama libre de halógenos, en la que la composición de resina retardante de llama libre de halógenos se adhiere al material de base después de que el material de base se impregna en la composición de resina y después se seca.
- 20