

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 066**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/68** (2006.01)

**C08L 61/06** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**H01L 23/29** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2010 E 10157150 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2368930**

54 Título: **Nueva composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados y preparación de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.06.2015**

73 Titular/es:

**NAN-YA PLASTICS CORPORATION (100.0%)  
No. 201, Tung Hwa North Road Songshan District  
Taipei, TW**

72 Inventor/es:

**TZOU, MING-JEN;  
LU, JUNG-CHE y  
LIN, YI-CHENG**

74 Agente/Representante:

**LLAGOSTERA SOTO, María Del Carmen**

ES 2 537 066 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**

### **CAMPO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a una nueva composición de barniz de resina con una baja constante dieléctrica, alta estabilidad térmica, baja absorción de humedad y retardo de fuego superior que puede satisfacer la prueba retardante de llama UL94 V-0 para los nuevos laminados utilizados en placas de circuito de alto rendimiento.

### **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Con los rápidos avances tecnológicos, muchos de los productos electrónicos de la industria información del equipo, de comunicación y de consumo están cambiando muy rápidamente. Fijándonos en toda la industria de la electrónica, las características de desarrollo son:

1. Una frecuencia de aplicación cada vez más alta,
2. Un nivel de tecnología de fabricación cada vez superior.

15

En cuanto a las placas de circuitos impresos, la dirección del desarrollo se está convirtiendo en bajo dieléctrico, baja expansión térmica, multi-capa, alta resistencia térmica etc., a la vez que se cumple con los requisitos relacionados con el medio ambiente. La electrónica y los productos de comunicación también tienden a ser ligeros, finos, cortos y a cumplir con requisitos de alta fiabilidad, multifunción y protección ambiental. Dado que la tecnología de alta frecuencia está siendo utilizada en las redes inalámbricas y en los equipos de comunicación, la demanda de sustratos de alta frecuencia está destinada a convertirse en la tendencia futura de desarrollo. En resumen,

los materiales de sustrato de comunicación de alta frecuencia utilizados requieren únicamente enviar datos de forma rápida y no causar la pérdida de datos o la interferencia en el proceso de transmisión; por lo tanto, los equipos de comunicación de alta frecuencia seleccionados en la producción deben tener las siguientes características

5 básicas:

(1) Constante dieléctrica pequeña y estable,

(2) Factor de disipación bajo,

(3) Baja absorción de agua,

(4) Buena resistencia química,

10 (5) Buena resistencia térmica.

Las características eléctricas del material de placa de circuito impreso dependen de los tres principales tipos de material compuesto del sustrato: (i) resina, (ii) material de relleno, y (iii) materiales de refuerzo. Por lo que se refiere al sistema de resina, el

15 sustrato FR-4 ( $T_g 140^\circ \text{C}$ ) actualmente utilizado fabricado a partir de la combinación de resinas epoxi (tales como NPEB454A80 de Nan Ya) y fibra de vidrio (vidrio E) muestra un valor de "constante dieléctrica" (abreviada como Dk) de sólo 4,6, que no puede cumplir con los requisitos en el ámbito de la transmisión de alta frecuencia. Diferentes

20 sistemas de resinas tales como la resina "triazina bismaleimida" (abreviada como BT), la resina de éster de cianato, resinas de PTFE (politetrafluoroetileno) y otras se desarrollan gradualmente, pero el nuevo sistema de resina desarrollada muestra grandes desviaciones en relación con las condiciones de fabricación y de procesamiento de sustrato actuales, y no se pueden utilizar en los equipos existentes, por lo que no pueden ser aplicadas ampliamente.

**RESUMEN DE LA INVENCION**

El ámbito de la invención se define a través de las reivindicaciones adjuntas.

5 **[LOS TEMAS TÉCNICOS A RESOLVER]**

La tendencia de desarrollo de los circuitos impresos es que sean ligeros, finos, cortos, pequeños, sofisticados y de mayor aplicación de frecuencia con el fin de evitar la pérdida de datos y la interferencia durante el proceso de transmisión. La resina utilizada no sólo debe poseer excelentes características eléctricas, sino que la nueva composición de barniz de resina dieléctrica desarrollada también debe poder operar bajo las condiciones de los procesos de funcionamiento y equipos actuales para cumplir con los requisitos del entorno. Esta técnica se ha convertido en el tema importante que la industria debe superar.

15 **[LOS MEDIOS TÉCNICOS PARA RESOLVER PROBLEMAS]**

En vista de los problemas antes mencionados, el presente inventor, después de muchos años de investigación y pruebas, encontró una resina con una estructura cíclica saturada, es decir, que tiene un esqueleto de anillo saturado en su estructura química, que puede reducir efectivamente el coeficiente de expansión térmica del sustrato, la constante dieléctrica y el factor de disipación; cuando se utiliza la resina en la formulación de barniz de resina, puede obtener excelentes características eléctricas como una baja constante dieléctrica Dk y un bajo factor de disipación Df. La resina también se puede combinar con varios tipos de agentes de curado para ser procesados en los equipos existentes con el fin de satisfacer las diferentes necesidades del sustrato.

De acuerdo con esta invención, el objetivo principal es proporcionar un sustrato de circuito con una baja constante dieléctrica, un bajo factor de disipación, una baja absorción de humedad y una alta estabilidad térmica. Se utiliza un subproducto de  
5 piezopirólisis de nafta barato - "diciclopentadieno" (abreviado como DCPD) en el sustrato como materia prima, en que la propia materia prima que tiene un esqueleto de estructura rígida alifático cíclico tridimensional se hace reaccionar con un compuesto fenólico para sintetizar una resina fenólica (Novolaca diciclopentadieno-fenólica, DCPD-PN) que contiene una estructura de DCPD, y a continuación esta resina DCPD  
10 se hace reaccionar con dihidrobenzoxazina (BX) o con resina epoxi para obtener resina de diciclopentadieno-dihidrobenzoxazina (DCPD-BX); o para generar una resina epoxi DCPD que contiene (fenol epoxi novolac, DCPD-PNE). La resina resultante se puede utilizar para preparar una placa de circuito de bajo dieléctrico, de estabilidad térmica, con baja absorción de humedad, y los laminados revestidos de cobre se pueden procesar  
15 muy fácilmente y se pueden fabricar con los equipos y las condiciones de procesamiento actuales.

La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico mencionada anteriormente que incluye (A) resina fenólica que contiene DCPD, (B) una o más de las resinas epoxi arriba mencionadas o una de las resinas epoxi con DCPD (DCPD-PNE); (C) DCPD que  
20 contiene resina DCPD-BX; y (D) agente retardante de llama, agente de curado y agente de aceleración se obtiene mezclando uniformemente (A) (B) (C) o (B) + (C) y (D) en un cierto porcentaje de disolvente. De esta manera se obtienen las formulaciones de barniz de resina para los presentes laminados de acuerdo con la invención, que comprenden

Un agente principal: La materia prima DCPD-PN reacciona con epiclorhidrina  
25 (ECH) en una relación equivalente fija en presencia de NaOH para sintetizar la

resina DCPD-epoxi (DCPD-PNE). Otra resina BX se fabrica haciendo reaccionar DCPD-PN como materia prima con paraformaldehído y anilina en una relación equivalente fija.

Un agente de Curado: Es predominantemente NPEH-710S o 710H de Nan Ya.

5 Con el fin de aumentar el contenido de DCPD, también puede utilizarse DCPD-PN como agente de curado.

Un agente retardante de la llama: En la actualidad, tres tipos agentes retardantes de llama de uso común son (I) los retardantes de llama bromados tradicionales, tales como tetrabromobisfenol (TBBA); (II) los retardantes de llama de fósforo, 10 tales como un compuesto de fosfato (DOPO), (III) los retardantes de llama inorgánicos de tipo aditivos, tales como  $Al_2O_3$ , ATH, o cualquier agente retardante de llama no se puede incorporar.

La composición de resina para laminados de acuerdo con la presente invención se prepara a través de los siguientes pasos:

15 1. En primer lugar se hace reaccionar el producto dicitropentadieno de piezopirólisis de nafta que tiene un esqueleto alifático cíclico tridimensional rígido con un compuesto fenólico para obtener (A) resina fenólica de dicitropentadieno (DCPD-PN);

2. A continuación, dicho DCPD-PN que comprende un componente de DCPD se 20 hace reaccionar con epiclorigidrina (ECH) para formar resina epoxi fenólica de dicitropentadieno (DCPD-PNE, también llamada Resina 1); o

3. Se hace reaccionar DCPD-PN con un compuesto de amina primaria que tiene tanto grupos mono-funcionales como grupos bi-funcionales, un compuesto de formaldehído o paraformaldehído (es decir poliformadehído, o polioximetileno)

para obtener resina de dicitopentadieno - dihidrobenzoxazina (DCPD-BX)  
(Resina 2).

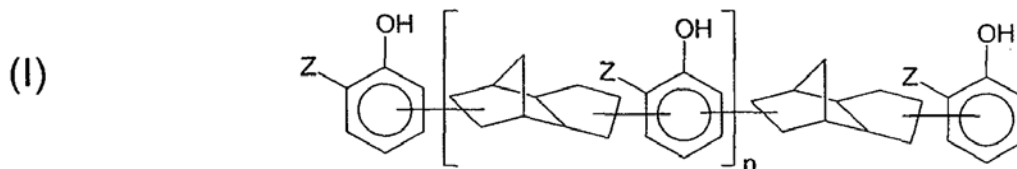
La composición de resina para laminados de acuerdo con la presente invención posee una estructura multi-anillo saturada, y por lo tanto tiene unas mejores propiedades químicas y físicas que las resinas epoxi convencionales. Cuando la tela de fibra de vidrio se impregna en la formulación de barniz de resina, y a continuación se endurece por prensado en caliente, se obtiene una placa de circuito con propiedades eléctricas superiores, alta estabilidad térmica y baja absorción de humedad, aplicable a las placas de circuito generales, o las placas de circuito laminadas de alta frecuencia y alta función.

**[LA DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN]**

La invención se refiere a una composición de resina de barniz de bajo dieléctrico para laminados, en el que la composición de resina incluye (A) resina fenólica de dicitopentadieno - (DCPD-PN); o (B) una o una variedad de resinas epoxi (DCPD-PNE), o (C) un nuevo tipo de resina de dicitopentadieno - dihidrobenzoxazina (DCPD-BX); o resinas de (B) + (C) y (D) agente retardante de llama y acelerador de curado.

Entre ellos, se prepara (A) una resina fenólica de dicitopentadieno que contiene DCPD - (DCPD-PN) haciendo reaccionar (a) dicitopentadieno con (b) un compuesto fenólico.

Su fórmula estructural se muestra como la siguiente fórmula (I):



en que

Z es  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{H}$ ; y

n es 0.5-1.5

- 5 A través de una modificación o una reacción de cambio, se pueden sintetizar una variedad de patrones. Su síntesis se describe en detalle como sigue:

### PREPARACIÓN DE DCPD-PN

En un recipiente de reacción de vidrio de 5L de cuatro bocas con camisas de  
 10 calefacción, dispositivos de control de temperatura, un mezclador eléctrico, y tubos de condensación, se añaden 940 gramos de un compuesto fenólico y 2% en peso (basado en el peso del compuesto fenólico) de catalizador ácido de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ). La mezcla se calienta a  $110^\circ\text{C}$  con agitación, y se hace reaccionar a  $120^\circ\text{C}$ , se vierten 132 gramos de DCPD en la mezcla de reacción para reaccionar durante 4 horas a esta temperatura  
 15 constante, y a continuación la solución de reacción resultante se neutraliza con hidróxido de sodio y se extrae con agua limpia para eliminar las sales y el catalizador. Finalmente los reactivos en exceso se eliminan a  $180^\circ\text{C}$  de temperatura y 70 torrs para obtener el producto de DCPD-PN.

En la preparación anterior de DCPD-PN, (a) dicitlopentadieno es un subproducto de  
 20 piezopirólisis de nafta, (b) los compuestos fenólicos, son generalmente fenol, o-cresol, bisfenol (Bisfenol-A), 4,4'-bisfenol (Bisfenol-F), 4,4'-bisfenol sulfona (bisfenol-S) o

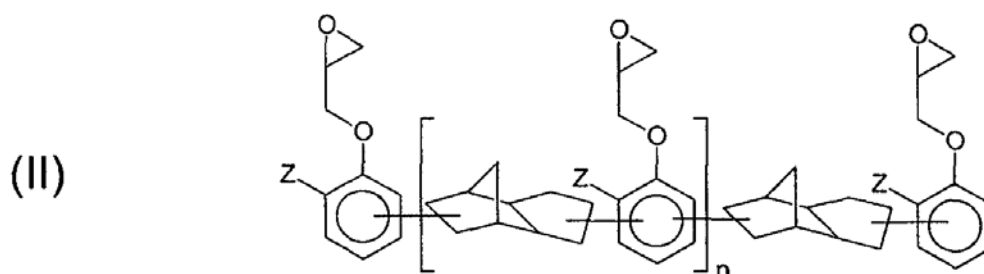


resina fenólica de formaldehído, preferiblemente resina de bisfenol o de fenol-formaldehído.

El disolvente utilizado en la preparación de DCPD-PN no tiene ninguna restricción particular, siempre y cuando los reactivos se puedan disolver. Lo más preferible es  
5 utilizar un disolvente de hidrocarburo, como por ejemplo tolueno, xileno, etc.

De acuerdo con la presente invención, puede añadirse DCPD-PN como agente de curado para elevar el contenido de DCPD. También se pueden utilizar los agentes de curado de resina fenólica, tales como aminas polivalentes, ácidos carboxílicos polivalentes, diciandiamida, anhídridos, fenol resina de formaldehído (fenol Novolac,  
10 referido como PN), resina de o-cresol-formaldehído (Cresol Novolac, referido como CN), melamina resina de fenol formaldehído (melanina fenol Novolac, referido como MPN), resina de bisfenol formaldehído (BPA fenol Novolac, referido como BPA-PN), resina de tetrafenol etano (Tetra-fenol Novolac, referido como TPN), etc.

El componente (B) en la composición de barniz de resina de la invención es una o más  
15 de las resinas epoxi, en el que la resina epoxi de dicitropentadieno (DCPD-PNE) también abreviada como Resina 1 es una resina epoxi producida a partir de la reacción de DCPD-PN con epiclorhidrina. Su fórmula estructural se muestra como fórmula (II) a continuación:



20 en que

Z es  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{H}$ ; y

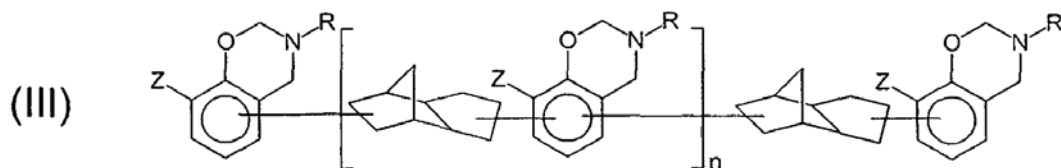
n es 0.5-1.5

### **PREPARACIÓN DE DCPD-PNE (RESINA 1)**

5 En un recipiente de reacción de vidrio de 5L con camisas de calefacción de cuatro bocas, dispositivos de control de temperatura, un mezclador eléctrico, y tubos de condensación, se añaden 500 gramos de DCPD-PN y 2927.2 gramos de epíclorhidrina, se calientan a  $55^\circ\text{C}$  para la pre-disolución, y se vierten 281 g de hidróxido de sodio durante 4 - 6 horas. A continuación, la mezcla resultante se calienta a  $78^\circ\text{C}$ , y se hace  
10 reaccionar a 110 torrs de presión durante 1 hora. Finalmente el exceso de reactivos se elimina a  $180^\circ\text{C}$  de temperatura y 70 torrs de presión, para obtener el producto de DCPD-PNE.

La llamada resina epoxi puede incluir también resina epoxi de tipo bisfenol (BPA), resina epoxi de tipo BPA bromado, resina epoxi de tipo fenólico y resina epoxi de tipo  
15 fosfato.

(C) La resina de dicitlopentadieno - dihidrobenzoxazina (DCPD-BX) que comprende DCPD, también llamada Resina 2 se obtiene por reacción de los 3 compuestos siguientes: (1) dicitlopentadieno - resina fenólica (DCPD-PN), es decir, el componente A anterior; (2) un compuesto de amina primaria con el grupo mono-funcional y los  
20 grupos bi-funcionales mezclados; (3) formaldehído o paraformaldehído. Su fórmula estructural se muestra como la fórmula siguiente (III):



Z es  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{H}$

n es: 0-1

R es alquilo o aril.

5

Se puede obtener una variedad de tipos a través de su modificación. Sus síntesis se ilustran en detalle a continuación:

#### **PREPARACIÓN DE DCPD-BX (RESINA 2)**

- 10 En un recipiente de reacción de vidrio de 5L con camisas de calefacción de cuatro bocas, dispositivos de control de temperatura, un mezclador eléctrico, y tubos de condensación, se disuelven 480 gramos de DCPD-PN y 486 gramos de paraformaldehído en 500 gramos de tolueno con agitación, y 279 gramos de anilina se vierten lentamente en la solución resultante, con una temperatura controlada de entre 60
- 15 -  $110^\circ\text{C}$  para reaccionar durante 4 a 6 horas. La eliminación de disolvente y los materiales sin reaccionar se realiza a  $180^\circ\text{C}$  de temperatura y 70 torrs de presión para obtener resina de dicitopentadieno - dihidrobenzoxazina sólida.

La materia prima (1) para la preparación de la Resina 2 de DCPD-BX es (A) resina fenólica de dicitopentadieno (DCPD-PN) que comprende componente de DCPD.

- 20 La materia prima (2) para la preparación de la Resina 2 de DCPD-BX es un compuesto de amina primaria con grupos mono-funcionales y bi-funcionales mezclados, que

generalmente incluyen metil amina, etil amina, anilina, o-toluidina, o-metoxi anilina (es decir anisidina); pero también pueden incluir compuestos de amina alifáticos o aromáticos. Más preferiblemente es anilina o metano difenil 2-amino.

La materia prima (3) para la preparación de la Resina 2 de DCPD-BX es formaldehído o paraformaldhido. Generalmente se utiliza formaldehído, paraformaldehído o vapor de formaldehído, mientras que el mejor es paraformaldehído.

El disolvente utilizado en la preparación de la Resina 2 de DCPD-BX no tiene ninguna restricción particular, siempre y cuando los reactivos se puedan disolver. Los disolventes hidrocarbonados tales como tolueno, xileno son los mejores.

10 El componente (D) utilizado en la composición de barniz de resina de la invención incluye agentes retardantes de la llama y aceleradores de curado. Los agentes retardantes de llama bromados son principalmente resinas bromadas y fosforadas: también se pueden utilizar retardantes de llama inorgánicos de relleno. Los agentes retardantes de llama bromados son: tetrabromobisfenol (TBBA), NPEB-485A80  
15 (nombre comercial, producido por Nan Ya Plastics Corporation, con un contenido de bromo de 18 - 21%), NPEB-454A80 (nombres comerciales, producidos por Nan Ya Plastics Corporation, contenido de bromo de 18 - 21%). Los retardantes de llama de fósforo son DOPO (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido), DOPO-hidroquinona (DOPO-HQ), resina de epoxi DOPO-Fenol Novolac (DOPO-PNE), resina  
20 de epoxy DOPO-Hidroquinona-Fenol Novolac (DOPO-HQ-PNE). Los retardantes de llama inorgánicos de relleno son principalmente hidróxido de aluminio, sílice, sulfato de bario, alúmina, nitruro de boro y otros.

Los aceleradores de curado que también se utilizan en la presente invención son fosfina terciaria, amina terciaria, sal de fosfonio cuaternario, compuestos de sal de amonio

cuaternario y de imidazol, en que las fosfinas terciarias incluyen trifenilfosfina, etc.; las aminas terciarias incluyen anilina 3-metilo, trietil amina, tributil amina, amina de dimetil etanol, etc.; las sales de fosfonio cuaternario incluyen bromuro de tetrabutil fosfonio, bromuro de tetrafenil fosfonio, bromuro de etil trifenil fosfonio, cloruro de propilo trifenil fosfonio, bromuro de butilo trifenil fosfonio y otras sales de fosfonio cuaternario que contienen haluro; las sales de amonio cuaternario incluyen bromuro de amonio tetrametil, bromuro de amonio tetraetil, bromuro de amonio tetrabutil, bromuro de amonio tri-fenilmetilo, bromuro de amonio etil tri-fenil y otras sales de amonio cuaternario que contienen haluro; los compuestos de imidazol incluyen 2 - metil-  
10 imidazol, 2 - etil-imidazol, 2 - dodecil-imidazol, 2 - fenil-imidazol, 4 - metil-imidazol, 4 - etil-imidazol, 4 - imidazol dodecil-, 2 - etil - 4 - metilimidazol, 2 - etil - 4 - hidroximetil-imidazol, etc., y lo más adecuado es 2 - metil imidazol o 2 - etil -4 - metilimidazol. El acelerador de curado anteriormente mencionado puede ser utilizado solo o en una mezcla de dos o más especies. Su dosis es de 0,01 - 1 PHR (partes por ciento de  
15 resina), y más adecuadamente 0,04 - 0,15 PHR basado en la cantidad total de resina.

La composición de la resina de bajo dieléctrico de acuerdo con la presente invención está hecha a partir de la resina sintética con una estructura cíclica en la que el contenido de (A) DCPD-PN representa un 0 - 50% en peso del total de la resina; (B) DCPD-PNE (Resina 1) representa el 13 - 60% en peso del total de la resina; (C) DCPD-BX (Resina  
20 2) representa el 30 - 50% en peso del total de la resina, y; los agentes retardantes de la llama (D) representan el 22 - 32% en peso del total de la resina; el acelerador de curado representa el 0.01 - 1 PHR del total de la resina. Se añaden disolventes para ajustar la viscosidad del barniz. Pueden ser disolventes aromáticos orgánicos, disolventes próticos, disolventes de cetona, disolventes de éter y disolventes de éster (disolventes  
25 apropiados son tolueno, N, N-dimetil formamida, acetona, metil etil cetona, 1 - metoxi -

2 - propanol, acetato de etilo y otros.) La Resina 1 y la Resina 2 mencionadas anteriormente pueden utilizarse solas o juntas o mezcladas con otras resinas epoxi.

En la fabricación de laminados de placas de circuitos impresos, la tela de fibra de vidrio se impregna con la composición de la formulación mencionada anteriormente, y a  
5 continuación se calienta, de manera que la tela de fibra de vidrio impregnada se seca en un preimpregnado, y la lámina de cobre se puede poner en un lado o en ambos lados de la preimpregnación, así uno o más de los preimpregnados resultantes pueden juntarse para formar un laminado, que es calentado y presurizado para obtener un laminado de revestimiento de cobre (CCL). El intervalo de temperatura de curado de esta  
10 composición de barniz de resina es de 30 a 300° C, preferiblemente de 150 a 210° C.

#### [EJEMPLOS]

La presente invención se describirá en detalle a continuación con referencia a numerosos ejemplos, los diversos números de código y los ingredientes utilizados en los  
15 ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes:

Resina 1: la resina DCPD-PNE del componente inventivo (B): su equivalente epoxi que va desde 270 a 230 g/eq.

Resina 2: la resina DCPD-BX del componente inventivo (C): su contenido de nitrógeno es de 6,2% en peso.

20 Resina 3: La resina bromada producida por Nan Ya Plastics Corporation, nombre comercial NPEB-485A80.

Resina 4: resina fosforada de Nan Ya Plastics Corporation (DOPO-638), nombre comercial 210A70.

## ES 2 537 066 T3

Resina 5: resina fosforada de Nan Ya Plastics Corporation (DOPO-HQ-638), nombre comercial 220A70.

5 Agente de curado 1: resina fenólica de Nan Ya Plastics Corporation, nombre comercial 710HA65

Agente de curado 2: resina fenólica de Nan Ya Plastics Corporation, nombre comercial 710SA65.

Agente de curado 3: La DCPD-PN de la invención.

10 Agente retardante de llama 1: agente de llama bromado, bisfenol tetrabromo (TBBA).

Agente retardante de llama 2: el agente de llama que contiene fósforo de Japan Daihachi Chemical Company, nombre comercial PX-200.

Agente retardante de llama 3: hidróxido de aluminio (ATH) de relleno.

15 Agente retardante de llama 4: dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) de relleno.

Acelerador de curado 2MI: 2 - metilimidazol, 14.2% en peso disuelto en DMF.

Tela de fibra de vidrio 7628: tela de fibra de vidrio de Nan Ya Plastics Corporation.

### 20 [Ejemplo 1]

DCPD-PNE se utiliza como una resina de base y se combina con el agente de curado 710HA65; TBBA se utiliza como un agente retardante de llama con sus formulaciones

## ES 2 537 066 T3

detalladas en la Tabla 1, a continuación, se añade la acetona disolvente para ajustar el contenido de sólidos de la composición de barniz de resina resultante para que sea del 65%, la tela de fibra de vidrio 7628 se impregna en la solución de resina de barniz anteriormente mencionada y, a continuación se extrae un material preimpregnado  
5 obtenido de la máquina de impregnación a la temperatura de 170° C, se seca durante unos minutos a la vez que se ajusta el tiempo de secado, de manera que después del secado, la viscosidad de fusión del material preimpregnado se controla entre 4000 - 10,000 poise, y finalmente, se apilan ocho capas de película entre dos láminas de cobre de 35 um de espesor, bajo una presión de 25kg/cm<sup>2</sup>. La temperatura se controla de la  
10 forma siguiente:

85° C → 85° C → 200° C → 200° C → 130° C

20min 30min 120min enfriado lento

Después del prensado en caliente, se obtiene una lámina de cobre de 1,6 mm de espesor revestido. El rendimiento de la composición se detalla en la Tabla 1

15



**[Ejemplo 2]**

Siguiendo los mismos pasos que en el Ejemplo 1, excepto el agente de curado, que se cambia para ser 710SA65, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

5 **[Ejemplo 3]**

Se repite el Ejemplo 1, excepto el agente de curado, que se cambia para ser DCPD-PN, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo 4]**

10 Se utiliza DCPD-PNE como resina base y se hace coincidir con el agente 710HA65 curado, el agente retardante de llama se cambia para ser agente retardante de llama de fósforo PX-200, las composiciones de formulación se detallan en la Tabla 1. Se repiten las etapas de fabricación del laminado revestido de cobre del Ejemplo 1, y las características de la composición resultante se establecen en la Tabla 1.

**[Ejemplo 5]**

15 Se repite el Ejemplo 4, excepto el agente de curado, que se cambia para ser 710SA65, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo 6]**

Se repite el Ejemplo 4, excepto el agente de curado, que es sustituido por DCPD-PN, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

20 **[Ejemplo 7]**

Se utiliza DCPD-BX como resina base y se añade resina DCPD-PNE para ajustar el equivalente, combinado con el agente de curado 710HA65, y el hidróxido de aluminio y sílice se utilizan como agentes retardantes de llama, la composición de la formulación se

detalla en la Tabla 1, y a continuación, se repiten las etapas de fabricación del laminado revestido de cobre del Ejemplo 1, el rendimiento de la composición obtenida se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo 8]**

- 5 Se repite el Ejemplo 7, excepto el agente de curado, que se cambia por 710SA65, el rendimiento de la composición resultado se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo 9]**

Se repite el Ejemplo 7, excepto el agente de curado, que es sustituido por DCPD-PN, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

10 **[Ejemplo 10]**

- Se utiliza DCPD-BX como la resina base, combinada con la resina fosforada 210A70 y el agente de curado 710HA65 para obtener un sustrato libre de halógenos, la composición de la formulación se detalla en la Tabla 2, y en analogía con las etapas de fabricación del laminado revestido de cobre del Ejemplo 1, el rendimiento de la  
15 composición obtenida se detalla en la Tabla 2.

**[Ejemplo 11]**

Se repite el Ejemplo 10, excepto el agente de curado, que se cambia por 710SA65, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo 12]**

- 20 Se repite el Ejemplo 10, excepto el agente de curado, que se cambia por DCPD-PN, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo 13]**

Se utiliza DCPD-BX como resina base combinada con la resina fosforada 210A70 y el agente de curado 710HA65 para obtener un sustrato libre de halógenos, la composición de la formulación se detalla en la Tabla 2, y en analogía con las etapas de fabricación del laminado de cobre del Ejemplo revestido 1, el rendimiento de la composición  
5 obtenida se detalla en la Tabla 2.

**[Ejemplo 14]**

Se repite el Ejemplo 13, excepto el agente de curado, que se cambia por 710SA65, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo 15]**

10 Se repite el Ejemplo 13, excepto el agente de curado, que se cambia por DCPD-PN, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo Comparativo 1]**

La resina epoxi bromada (resina epoxi bromada de Nan Ya, nombre comercial NPEB-485A80) se utiliza como resina base y se combina con el agente de curado 710HA65, la  
15 composición de la formulación se detalla en la Tabla 2, y en analogía con las etapas de fabricación del laminado revestido de cobre del Ejemplo 1, el rendimiento de la composición obtenida se detalla en la Tabla 2.

**[Ejemplo Comparativo 2]**

Se repite el Ejemplo Comparativo 1, excepto el agente de curado, que se cambia por  
20 710SA65, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Ejemplo Comparativo 3]**

Se repite el Ejemplo Comparativo 1, excepto el agente de curado, que se cambia por DCPD-PN, el rendimiento de la composición resultante se detalla en la Tabla 1.

**[Nota de medición]**

1. Tiempo de Gelificación del Barniz (seg):

5 Se colocan 0,3 ml de barniz de resina en la placa de calentamiento a 170 ° C, y se mide el tiempo de gelificación del mismo.

2. Temperatura de transición vítrea (°C):

10 La temperatura de transición vítrea se mide con un calorímetro de escaneo diferencial (DSC) a un intervalo de calentamiento = 20°C / min.

3. Resistencia al fuego:

15 Las muestras se cortan en muestras con una forma de rectángulo de 0,5 x 4,7 pulgadas. Se aplica una llama del quemador al extremo libre de la muestra durante dos intervalos de 10 segundos separados por el tiempo que tarda en terminar la combustión con llama después de la primera aplicación.

Se registra la duración de la combustión con llama después de la aplicación de la llama de cada quemador.

20 4. Absortividad de agua (%):

Las muestras se calientan en una olla a presión a 120 ° C y 2 atm de presión.

5. Factor de disipación (1 GHz):

Las muestras de ensayo se cortan en trozos de muestra con una forma cuadrada de 5 cm x 5 cm en la que se toman 3 puntos para medir el espesor de la placa, a continuación, la muestra se sujeta en una carpeta y se coloca en el instrumento de análisis para las mediciones dieléctricas, por último, se calculan los valores medios.

6. Constante dieléctrica (1GHz):

El sustrato grabado se corta en una muestra cuadrada de 5 cm<sup>2</sup>, se cuece en el horno a 105° C durante 2 horas, a continuación se saca para la medición de espesores en 3 puntos de la muestra con un medidor de espesor de la placa, seguidamente se sujeta la muestra en una carpeta y se coloca en el instrumento dieléctrico para las mediciones, y se calcula el valor medio de los datos de 3 puntos.

Tabla 1: Composición de Formulaciones de Barniz de Resina y rendimiento

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Resina 1 DCPD-PNE	60	60	52	51	51	43	13	13	13
Resina 2 DCPD-BX							52	52	50
Resina 3 NPEB-485A80									
Resina 4 210A70									
Resina 5 220A70									
Agente de curado 1 710HA70	15			21			3		
Agente de curado 2 710SA70		15			21			3	
Agente de curado 3 DCPD-PN			25.7			34			6
Agente Retardante de Llama 1 TBBA	25	25	22.3						
Agente Retardante de Llama 2 PX-20D				28	28	23			
Agente Retardante de Llama 3 ATH							16	16	15.5
Agente Retardante de Llama 4 SiO <sub>2</sub>							16	16	15.5
Acelerador 2MI (PHR)	0.3	0.25	0.31	0.28	0.24	0.28	0.5	0.5	0.5
Tiempo de Gelificación del Barniz en seg.	380	364	372	375	370	368	365	355	361
Temperatura de Transición vítrea en °C	159	172	164	157	171	165.5	163.5	173.5	167.2
Resistencia al fuego	94V-0	94V-0	94V-1	94V-0	94V-0	94V-1	94V-0	94V-0	94V-0
% de Absortividad de Agua	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.09	0.07	0.08
Constante Dieléctrica (1GHz)	4.22	4.2	4.18	4.2	4.21	4.18	3.9	3.89	3.92
Factor de Disipación (1GHz) <sub>1</sub>	0.014	0.012	0.012	0.014	0.016	0.012	0.008	0.009	0.009

Tabla 2: Composición de Formulaciones de Barniz de Resina y rendimiento

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Resina 1 DCPD-PNE									
Resina 2 DCPD-BX	52	52	50	52	52	50			
Resina 3 NPEB-485A80							78	78	68
Resina 4 210A70	13	13	13						
Resina 5 220A70				13	13	13			
Agente de curado : 1 710HA70	3			3			22		
Agente de curado : 2 710SA70		3			3			22	
Agente de curado : 3 DCPD-PN			6			6			32
Agente Retardante de Llama 1 TBBA									
Agente Retardante de Llama 2 PX-20D									
Agente Retardante de Llama 3 ATH	16	16	15.5	16	16	15.5			
Agente Retardante de Llama 4 SiO <sub>2</sub>	16	16	15.5	16	16	15.5			
Accelerador 2MI (PHR)	0.25	0.21	0.26	0.28	0.24	0.28	0.1	0.1	0.1
Tiempo de Gelificación del Barniz en segundos	360	355	345	335	345	350	320	318	324
Temperatura de Transición vítrea en °C	158	173	160	162	175	168	153	167	162
Resistencia al fuego	94V-0	94V-0	94V-1	94V-0	94V-0	94V-1	94V-0	94V-0	94V-0

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
% de Absortividad de Agua	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08
Constante Dieléctrica (1GHz)	4.32	4.18	4.16	4.35	4.2	4.15	4.7	4.6	4.4
Factor de Disipación (1GHz)	0.014	0.013	0.012	0.015	0.014	0.012	0.03	0.028	0.025



**[Eficacia de la invención]**

Los laminados revestidos de cobre fabricados a partir de las formulaciones que contienen DCPD-PNE en los Ejemplos 1-6 muestran unas características de constante dieléctrica de 4.18 - 4.21 y factor de disipación de 0.012 - 0.016. Los elaborados a partir  
5 de las formulaciones que contienen DCPD-BX en los Ejemplos 10-15 ofrecen unas propiedades de constante dieléctrica de 4.15 - 4.32 y un factor de disipación de 0.012 - 0.016; en las formulaciones de los Ejemplos 7 - 9, se utilizan tanto DCPD-PNE como DCPD-BX. Los laminados resultantes muestran las características de baja constante dieléctrico de 3,89 - 3,92 y de factor de disipación de 0,008 - 0,009; significativamente  
10 mejor que los laminados producidos a partir de las otras formulaciones sin la resina que tiene estructura de DCPD, estos últimos tienen unas propiedades de constante dieléctrica de 4.4 - 4.7 y un factor de disipación de 0.025 - 0.03.

Tal como se describe en las Tablas de Ejemplo 1 y 2, la tela de fibra de vidrio  
15 impregnada con la estructura de resina de laca que contiene DCPD después del curado tiene una baja capacidad de absorción de humedad, una baja constante dieléctrica y un bajo factor de disipación. Los laminados revestidos de cobre fabricados a partir de la laminación a presión de la resina que contiene DCPD-PN como agente de curado pueden reducir de forma efectiva la constante dieléctrica y el factor de disipación.  
20 Además, si se añade resina de DCPD-BX, dado que el contenido de resina con estructura de DCPD aumenta, y los rellenos retardantes de llama se encuentran presentes en la composición de barniz de resina, como consecuencia, se puede reducir adicionalmente la constante dieléctrica y se pueden cumplir las normas de inflamabilidad UL94V-0, a la vez que se consigue una óptima estabilidad térmica.

**REIVINDICACIONES**

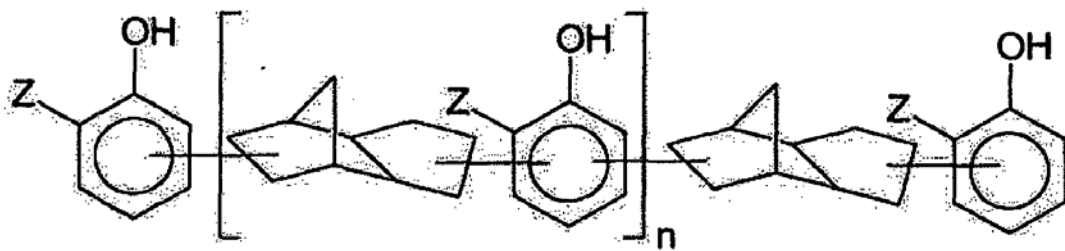
1. Una composición de resina de barniz de bajo dieléctrico para laminados que comprende:

- (a) 30 a 50%, basado en el peso total de la resina, de una resina de diciclopentadieno - dihidrobenzoxazina (DCPD-BX); o una resina híbrida de 13 a 60%, basado en el peso total de la resina, de una o más resinas epoxi fenólicas de diciclopentadieno (DCPD-PNE) y un 30-50% basado en el peso total de la resina de una resina de diciclopentadieno – dihidrobenzoxazina (DCPD-BX);
- (b) agente retardante de llama
- (c) agente de curado o acelerador de curado; y
- (d) disolvente

en que la resina de diciclopentadieno – dihidrobenzoxazina (DCPD-BX) se prepara mezclando y removiendo para hacer reaccionar

15

(1) resina de diciclopentadieno fenólica (DCPD-PN) de la fórmula



en que

20

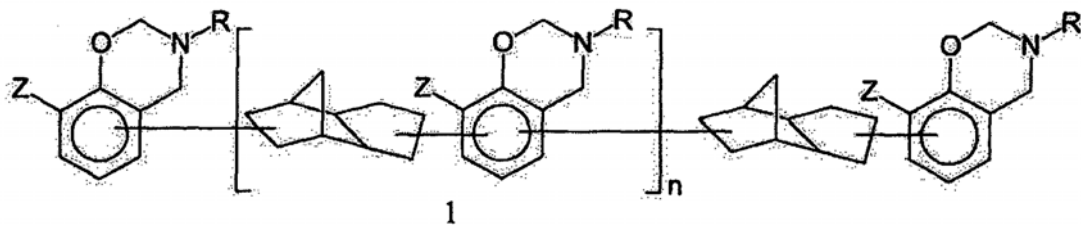
Z es -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o, -H; y

n es 0.5-1.5;

(2) un compuesto de amina primaria con grupos monofuncionales y bifuncionales mezclados; y

(3) un compuesto de formaldehído o paraformaldehído

5 en que la resina de dicitopentadieno-dihidrobencoxazina (DCPD-BX) tiene la fórmula estructural:



en que

10 Z es  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  o,  $-\text{H}$ ;

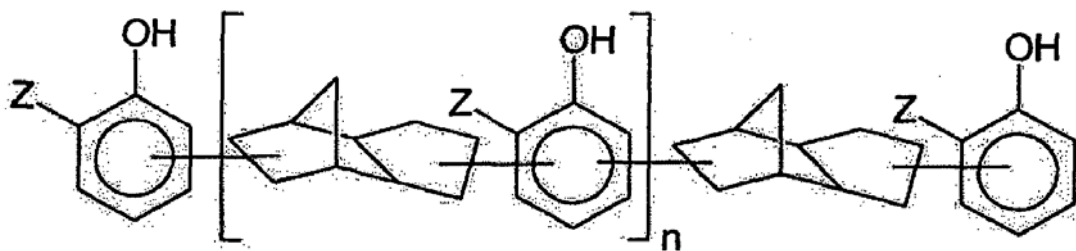
R es alquilo o arilo; y

n es 0-1; y

en que dichas resinas epoxi fenólicas de dicitopentadieno (DCPD-PNE) se preparan

15 haciendo reaccionar

(1) una resina fenólica de dicitopentadieno (DCPD-PN) de la fórmula



en que

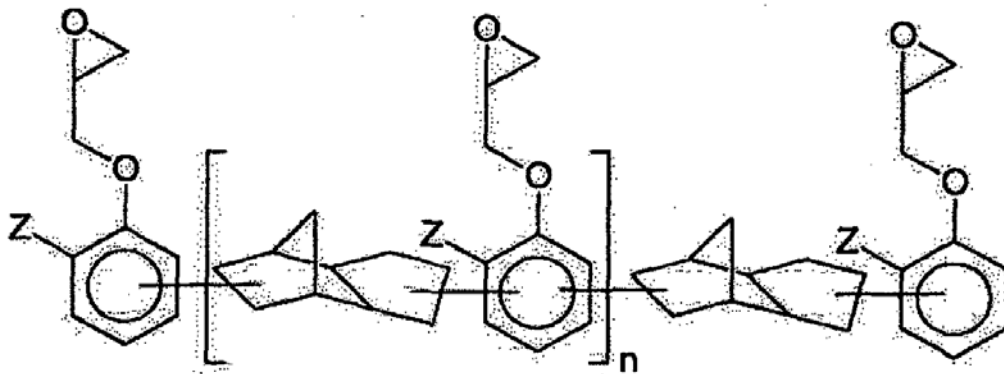
Z es  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  o,  $-\text{H}$ ; y

n es 0.5 – 1.5

con

5 (2) epiclorohidrina;

en que las resinas epoxi fenólicas de dicitropentadieno (DCPD-PNE) tienen la fórmula estructural



en que

10 Z es  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  o,  $-\text{H}$ ; y

n es 0 – 2

2. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 1, en que el dicitropentadieno utilizado para producir la resina dicitropentadieno - fenólica (DCPD-PN) es un subproducto de piezopirólisis de nafta; y  
 15 los compuestos fenólicos se seleccionan a partir de fenol, o-cresol, bisfenol (bisfenol-A), 4,4'- difenil metano (Bisfenol-F), 4,4' - difenil sulfona (bisfenol-S) o resina fenólica.

3. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 1, en que el agente de curado es una resina de dicitopentadieno - fenólica (DCPD-PN).
- 5 4. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 1, en que el agente de curado de resina puede seleccionarse a partir de resina fenólica, aminas, ácidos orgánicos y agentes de curado de tipo anhídrido ácido.
- 10 5. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 4, en que el agente de curado de resina puede seleccionarse a partir del grupo que consiste en aminas polivalentes, ácido carboxílico polivalente, dicitandiamida, anhídrido, resina de fenol-formaldehído (fenol Novolac, referido como PN), resina de o-cresol-formaldehído (Cresol Novolac, referido como CN), melamina-  
15 fenol formaldehído (melamina fenol Novolac, MPN), resina de bisfenol formaldehído (BPA Fenol Novolac, BPA-PN), resina de etano tetrafenol (tetrafenol Novolac, TPN) y dicitopentadieno - resina fenólica (Dicitopentadieno-fenólica Novolac, DCPD-PN).
6. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo  
20 con la Reivindicación 1, en que la composición comprende resina de dicitopentadieno dihidrobenzoxazina (DCPD-BX) o resina híbrida de una o más resinas epoxi fenólicas de dicitopentadieno (DCPD-PNE) y una resina de dicitopentadieno dihidrobenzoxazina (DCPD-BX) sola o en una mezcla con otras resinas epoxi.

7. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 6, en que el compuesto de amina primaria con el grupos mono-funcionales y bi-funcionales mezclados utilizada en la producción de resina de dicitlopentadieno - dihydrobenzoxazine- (DCPD-BX) es un compuesto de amina  
5 alifático o aromático.

8. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 6 en que el compuesto de amina primaria es una amina primaria tal como metilamina, anilina, o-toluidina o anisidina.

10

9. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 6, en que el compuesto de formaldehído o paraformaldehído utilizado para la preparación de resina de dicitlopentadieno - dihydrobenzoxazina- (DCPD-BX) se selecciona a partir de formaldehído, paraformaldehído, o vapor de  
15 formaldehído.

10. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados de acuerdo con la Reivindicación 6, en que otras resinas epoxi comprenden una resina epoxi bromada o una resina epoxi fosforada.

20

11. La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados tal como se reivindica en la Reivindicación 1, en que el agente retardante de llama es una resina bromada o fosforada, o un agente retardante de llama de relleno inorgánico.

**12.** La composición barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados tal como se reivindica en la Reivindicación 11, en que

(1) el agente retardante de llama bromado es un bisfenol tetrabromo (TBBA) o una resina epoxi de tipo bisfenol tetrabromo, o

5 (2) los agentes retardantes de llama fosforados son 9, 10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO), DOPO-hidroquinona (DOPO-HQ) y su resina epoxi fenólica, o

(3) los agentes retardantes de llama de relleno inorgánicos se seleccionan a partir de hidróxido de aluminio, sílice, sulfato de bario, óxido de aluminio y  
10 nitruro de boro.

**13.** La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados tal como se reivindica en la Reivindicación 1, en que el acelerador de curado es un compuesto o una mezcla de dos o más compuestos y representa el 0,04 - 0.15 en porcentaje de resina del  
15 total de la resina.

**14.** La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados tal como se reivindica en la Reivindicación 1, en que el acelerador de curado se selecciona a partir de compuestos de imidazol,

20

**15.** La composición de barniz de resina de bajo dieléctrico para laminados tal como se reivindica en la Reivindicación 1, en que el acelerador de curado se selecciona entre 2 - metil-imidazol (2MI) y 2-etil-4 metilimidazol (2E4MZ).