

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 857**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/40** (2006.01)

**C08K 5/35** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2015 E 15163407 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 3040358**

54 Título: **Composición de resina termoendurecible exenta de halógenos, y preimpregnado y laminado para circuitos impresos que usan la misma**

30 Prioridad:

**29.12.2014 CN 201410844103**

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

**11.12.2017**

73 Titular/es:

**SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD. (100.0%)  
No.5 Western Industry Road Songshan Lake  
National High-Tech Industrial Development Zone  
Dongguan City  
Guangdong 523808, CN**

72 Inventor/es:

**YOU, JIANG;  
HUANG, TIANHUI y  
YANG, ZHONGQIANG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 645 857 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 termoendurecible exenta de halógenos, y preimpregnado y laminado para circuitos impresos que usan la misma

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible exenta de halógenos, y también a un preimpregnado y un laminado para circuitos impresos preparado a partir de la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos.

### Antecedentes de la técnica

10 Para los laminados convencionales para circuitos impresos, se usan habitualmente retardantes de llama bromados, especialmente resina epoxi de tetrabromobisfenol-A, para conseguir retardancia de llama. Tal resina epoxi bromada tiene mejor retardancia de llama, pero producirá bromuro de hidrógeno durante la combustión. Además, se han detectado recientemente carcinógenos, tales como dioxina, dibenzofurano y similares, en los productos de combustión de desechos de equipos eléctricos y electrónicos que contienen halógenos, tales como bromo, flúor y similares. Por tanto, la aplicación de la resina epoxi bromada ha sido limitada. Dos directivas protectoras del medio ambiente de la Unión Europea, Waste Electrical and Electronic Equipment Directive and The Restriction of the use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, se implementaron formalmente el 1 de julio de 2006. El desarrollo de laminados revestidos de cobre retardantes de llama exentos de halógenos se convirtió en un punto caliente en la industria, y los fabricantes de laminados revestidos de cobre han lanzado sus propios laminados revestidos de cobre retardantes de llama exentos de halógenos en sucesión.

20 Mientras tanto, con el desarrollo multifuncional y de alta velocidad del procesamiento de la información del producto electrónico para el consumidor, las frecuencias de aplicación aumentan continuamente. Además de los crecientes requisitos medioambientales, hay cada vez más requisitos sobre un valor bajo de la constante dieléctrica y la disipación dieléctrica. Por tanto, llega a ser una persecución intensa disminuir Dk/Df en la industria de los sustratos. Para materiales FR-4 convencionales, se usa principalmente diciandiamida como agente de curado. Tal agente de curado tiene amina terciaria reactiva, y tiene mejor procesabilidad. Sin embargo, los productos curados tienen una temperatura de descomposición térmica más baja debido a su más débil enlace C-N, que es fácil de romper a alta temperatura, con lo que no pueden cumplir los requisitos sobre resistencia térmica para procesos exentos de plomo. En este contexto, se empezó a usar resina fenólica como agente de curado epoxi en la industria con la implementación a gran escala de procesos exentos de plomo en 2006. La resina fenólica tiene una estructura de anillos de benceno de alta densidad, con lo que el sistema curado por epoxi tiene excelente resistencia térmica. Sin embargo, las propiedades dieléctricas de los productos curados tienen tendencia a deteriorarse.

El documento CN 103834168 (A) describe una composición de resina de tipo retardante de llama exenta de halógenos, que comprende los siguientes componentes en partes en peso de materias sólidas orgánicas:

- (A) 1-10 partes en peso de resina de bismaleinida,  
 35 (B) 30-60 partes en peso de benzoxazinas,  
 (C) 10-40 partes en peso de poliepóxidos,  
 (D) 5-25 partes en peso de retardante de llama que contiene fósforo, y  
 (E) 1-25 partes en peso de un agente de curado de amina o un agente de curado de resina fenólica.

40 El documento CN 103992622 (A) describe una composición de resina exenta de halógenos, un preimpregnado preparado a partir de la composición de resina exenta de halógenos y un tablero laminado preparado a partir del mismo. La composición de resina comprende alquilfenol, resina epoxi, resina de benzoxazina, y agente de curado de aldehído de alquilfenol y un retardante de llama que contiene fósforo.

El documento EP 2290009 (A1) proporciona una composición de resina retardante de llama exenta de halógenos que comprende:

- 45 (A) 40 a 80 partes en peso de la mezcla de un compuesto de fenoxifosfaceno (A1) y un compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina (A2);  
 (B) 15 a 45 partes en peso de un compuesto de poliepoxi;  
 (C) 5 a 25 partes en peso de un endurecedor de tipo resina fenólica; y  
 (D) 0,1 a 1 partes en peso de un compuesto de tipo imidazol como acelerador de curado.

50

**Contenido de la invención**

Tras unos estudios, el solicitante encontró que puede usarse bisfenol que contiene fósforo como agente de curado de resinas epoxi, en donde los grupos de reacción incluyen grupos hidroxilo en ambos lados de las unidades fósforo, sin ninguna producción de grupos hidroxilo secundarios durante la reacción. Los productos curados tienen una alta temperatura de transición vítrea, y excelentes propiedades dieléctricas y resistencia térmica. Además, el bisfenol que contiene fósforo tiene un alto contenido de fósforo y tiene los efectos de retardante de llama exento de halógenos cuando se usa como agente de curado, para disminuir en gran medida la cantidad de adición de retardante de llama.

Sobre tal base, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina termoendurecible exenta de halógenos, y también un preimpregnado y un laminado para circuitos impresos preparado a partir de la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos. El laminado para circuitos impresos preparado usando tal composición de resina tiene una alta temperatura de transición vítrea, excelentes propiedades dieléctricas, baja absorción de agua, alta resistencia térmica y mejor procesabilidad. Además, también puede cumplir la retardancia de llama exenta de halógenos y conseguir UL94 V-0.

A fin de conseguir el objeto anterior, el solicitante realizó repetidos y profundos estudios y encontró que la composición obtenida mezclando adecuadamente resina epoxi exenta de halógenos, compuestos que contienen el anillo de la dihidrobenzoxazina, agente de curado de bisfenol que contiene fósforo, y opcionalmente otras sustancias puede conseguir tal objeto.

Es decir, se usa la siguiente solución técnica en la presente invención: una composición de resina termoendurecible exenta de halógenos, que comprende las siguientes tres sustancias como componentes esenciales, en base a 100 partes en peso de sólidos orgánicos,

(A) de 30 a 60 partes en peso de una resina epoxi exenta de halógenos,

(B) de 20 a 50 partes en peso de un compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina, y

(C) de 10 a 40 partes en peso de un agente de curado de bisfenol que contiene fósforo que tiene la estructura de la reivindicación 1.

La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención usa una resina epoxi exenta de halógenos que tiene estructuras moleculares específicas, tiene funcionalidad más alta y mejores propiedades dieléctricas. Los productos curados tienen una Tg más alta y una baja absorción de agua.

Además, la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención usa compuestos que contienen el anillo de la dihidrobenzoxazina. Tales compuestos tienen una alta Tg y excelentes propiedades dieléctricas y resistencia térmica, pero una baja absorción de agua. Después de que se añade el compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina a dicha resina epoxi exenta de halógenos, los productos curados no sólo tienen una alta Tg, alta resistencia térmica y baja absorción de agua, sino también excelentes propiedades dieléctricas y un módulo más alto. Un módulo más alto puede mejorar la expansión y contracción de los laminados durante el procesamiento. Además, tal compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina contiene nitrógeno, que tiene un efecto retardante de llama sinérgico junto con el fósforo en el bisfenol que contiene fósforo para disminuir el contenido de fósforo como se requiera para la retardancia de llama de los productos curados para conseguir UL 94 V-0 y disminuir adicionalmente la absorción de agua.

Además, la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención usa un bisfenol que contiene fósforo como agente de curado y retardante de llama. Tal estructura de bisfenol que contiene fósforo tiene una alta simetría estructural. Además, el fósforo en las moléculas puede reaccionar con el hidroxilo secundario en la resina epoxi, y los productos curados tienen una alta Tg y excelentes propiedades dieléctricas. Además, tal bisfenol que contiene fósforo tiene un alto contenido de fósforo, y puede cumplir la retardancia de llama exenta de halógenos sin sacrificar la Tg, las propiedades dieléctricas, la resistencia térmica y la resistencia a la humedad de los productos curados. Los productos curados tienen la retardancia de llama de grado UL94 V-0.

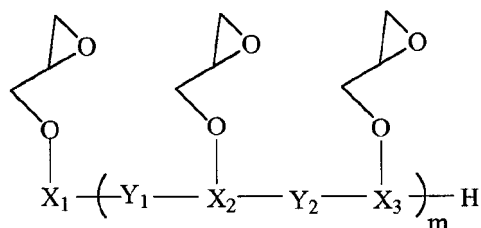
Cada componente se describe detalladamente como sigue.

Para el componente (A) en la presente invención, es decir, resina epoxi exenta de halógenos, se sugiere que la cantidad de la misma es apropiadamente de 30 a 60 partes en peso, p.ej., 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56 o 58 partes en peso.

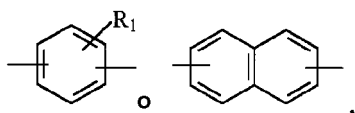
Preferiblemente, la resina epoxi exenta de halógenos es una cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionadas de resina epoxi de bisfenol-A, resina epoxi de bisfenol F, resina epoxi novolaca de o-cresol, resina epoxi novolaca de bisfenol-A, resina epoxi novolaca de trisfenol, resina epoxi novolaca de dicitlopentadieno, resina epoxi novolaca de bifenilo, resina epoxi novolaca de alquilbenceno y resina epoxi novolaca de naftol. Todas las resinas epoxi mencionadas anteriormente son resinas epoxi exentas de halógenos.

Preferiblemente, la resina epoxi exenta de halógenos se selecciona de la resina epoxi que tiene la siguiente

estructura,

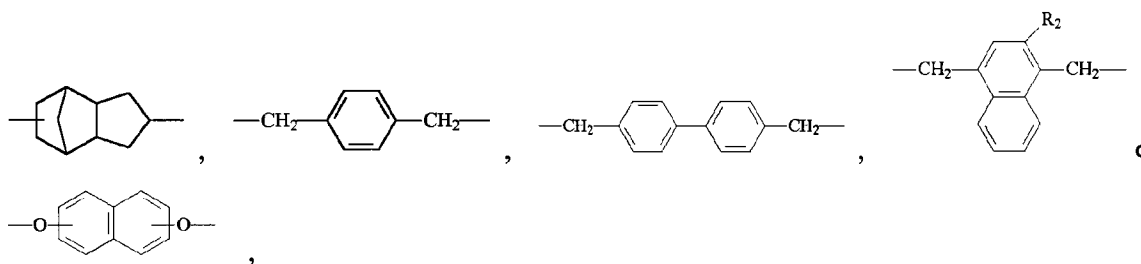


en donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  se seleccionan independientemente cada uno de



- 5  $R_1$  es uno cualquiera seleccionado de átomo de hidrógeno, alquilo lineal C1-C5 (p.ej. C2, C3, C4) sustituido o no sustituido, y alquilo ramificado C1-C5 (p.ej. C2, C3, C4) sustituido o no sustituido;

$Y_1$  y  $Y_2$  son, independientemente cada uno, uno cualquiera seleccionado de enlaces sencillos,  $-CH_2-$ ,

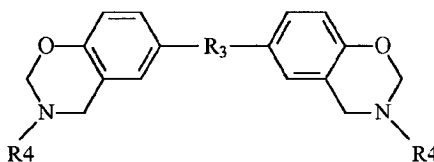


- 10 en donde  $m$  es cualquier número entero de 1 a 10, p.ej. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9;  $R_2$  es uno cualquiera seleccionado de átomo de hidrógeno, alquilo lineal C1-C5 (p.ej. C2, C3, C4) sustituido o no sustituido, y alquilo ramificado C1-C5 (p.ej. C2, C3, C4) sustituido o no sustituido.

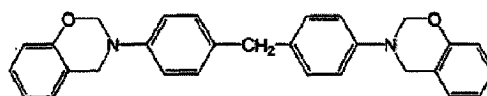
15 La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención emplea la resina epoxi exenta de halógenos anterior que tiene la estructura molecular específica mencionada anteriormente, y tiene una funcionalidad más alta y mejores propiedades dieléctricas. Los productos curados de la misma tienen una  $T_g$  más alta y una baja absorción de agua.

El Componente (B) en la presente invención es un compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina.

- 20 Preferiblemente, el compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina es uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de la benzoxazina de fórmula (I) o fórmula (II), que incluyen benzoxazina de bisfenol-A, benzoxazina de bisfenol-F, benzoxazina de tipo MDA (4,4'-metilendianilina), benzoxazina de fenoltaleína y benzoxazina de dicitlopentadieno;

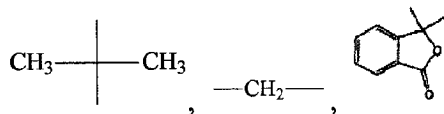


Fórmula (I)

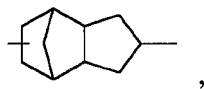


Fórmula (II)

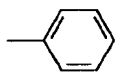
en donde, R<sub>3</sub> se selecciona del grupo que consiste en



o



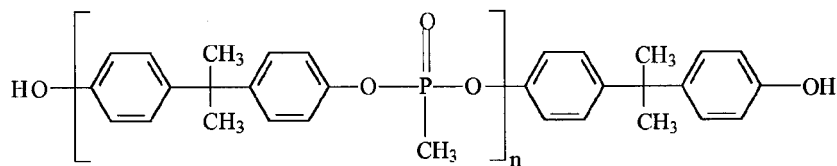
5 R<sub>4</sub> es



Preferiblemente, el Componente (B) de la presente invención, es decir, el compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina, se añade en una cantidad de 20 a 50 partes en peso, p.ej., 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46 o 48 partes en peso. Si la cantidad de adición del mismo es menos que 20 partes en peso, el efecto de disminución sobre la absorción de agua de los productos curados y el efecto retardante de llama sinérgico con el fósforo no será obvio; si la cantidad de adición del mismo es más alta que 50 partes en peso, los productos curados tienen una fragilidad más alta y una peor maleabilidad.

El Componente (C) de la presente invención, es decir, bisfenol que contiene fósforo, se usa como agente de curado y retardante de llama.

15 El bisfenol que contiene fósforo tiene la siguiente estructura:



en donde n es cualquier número entero de 2 a 20, p.ej., 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 o 19, preferiblemente cualquier número entero de 3 a 10.

Preferiblemente, el bisfenol que contiene fósforo tiene un peso molecular medio ponderal de 1.000 a 6.500, preferiblemente de 1.000 a 4.500, más preferiblemente de 1.000 a 3.000. Cuando el peso molecular medio ponderal es menos que 1.000, los productos curados tienen una T<sub>g</sub> baja y una peor resistencia térmica; cuando el peso molecular medio ponderal es más alto que 6.500, el bisfenol que contiene fósforo tiene una peor solubilidad en disolventes orgánicos, con lo que no puede obtenerse un barniz mejor y homogéneo, y los requisitos del procesamiento de las placas revestidas de cobre no pueden ser cumplidos.

El bisfenol que contiene fósforo en la presente invención se añade en una cantidad de 10 a 40 partes en peso, p.ej., 10, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 33, 34, 36, 37, 39 o 40 partes en peso. Si la cantidad de adición es demasiado baja, la resina epoxi no se curará completamente; los productos curados tienen una temperatura de transición vítrea baja, peores propiedades dieléctricas y retardancia de llama; si la cantidad de adición es demasiado alta, los productos curados tienen una absorción de agua más alta.

Preferiblemente, la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención comprende además (D) un acelerador de curado, que no se define especialmente, sólo si puede catalizar la reacción de los grupos funcionales epoxi y disminuir la temperatura de reacción del sistema de curado, y es preferiblemente uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de compuestos de imidazol, derivados de compuestos de imidazol, compuestos de piperidina, ácido de Lewis y trifetilfosfina.

Los compuestos de imidazol son uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y 2-undecilimidazol.

Los compuestos de piperidina son uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de 2,3-diaminopiperidina, 2,5-diaminopiperidina, 2,6-diaminopiperidina, 2-amino-3-metilpiperidina, 2-amino-4-metilpiperidina, 2-amino-3-nitropiperidina, 2-amino-5-nitropiperidina y 2-amino-4,4-dimetilpiperidina.

Preferiblemente, en base a 100 partes en peso de las cantidades de adición totales de los componentes (A), (B) y

(C), el componente (D) se añade en una cantidad de 0,01 a 1 partes en peso, p.ej., 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,55, 0,6, 0,65, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9 o 0,95 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,8 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 0,6 partes en peso.

5 Preferiblemente, la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención comprende además (E) una carga, que se añade como se requiera, y cuya cantidad no está limitada especialmente. La carga se selecciona de cargas orgánicas y cargas inorgánicas, preferiblemente de cargas inorgánicas, más preferiblemente cargas inorgánicas de superficie tratada, lo más preferiblemente sílice de superficie tratada.

10 El agente de tratamiento de superficies de la superficie tratada es uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de un agente de acoplamiento de silano, un oligómero de silicona y un agente de acoplamiento de titanato.

En base a 100 partes en peso de la carga inorgánica, el agente de tratamiento de superficies se añade en una cantidad de 0,1 a 5,0 partes en peso, p.ej. 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2, 2,4, 2,8, 3,2, 3,6, 4, 4,4 o 4,8 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 3,0 partes en peso, más preferiblemente de 0,75 a 2,0 partes en peso.

15 Preferiblemente, la carga inorgánica es una cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionadas de óxidos no metálicos, nitruros metálicos, nitruros no metálicos, hidratos inorgánicos, sales inorgánicas, hidratos metálicos y fósforo inorgánico, más preferiblemente es una o una mezcla de al menos dos seleccionadas de sílice fundida, sílice cristalina, sílice esférica, sílice hueca, hidróxido de aluminio, alúmina, talco, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, sulfato de bario, titanato de bario, titanato de estroncio, carbonato de calcio, silicato de calcio y mica.

20 Preferiblemente, la carga orgánica es una cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionadas de polvo de poli(tetrafluoroetileno), poli(sulfuro de fenileno) y polvo de poli(étersulfona).

25 Preferiblemente, no hay limitación especial para la forma y el tamaño de partícula de la carga. Preferiblemente, la carga tiene una mediana de diámetro de partícula de 0,01 a 50 µm, p.ej., 1, 6, 11, 16, 21, 26, 31, 36, 41 o 46 µm, preferiblemente de 0,01 a 20 µm, más preferiblemente de 0,1 a 10 µm. La carga de tal intervalo de tamaños de partícula es más fácil de dispersar en el barniz.

Además, la cantidad de adición del componente (E) no está limitada especialmente. En base a 100 partes en peso de las cantidades de adición totales de los componentes (A), (B) y (C), el componente (E) se añade en una cantidad de 5 a 300 partes en peso, p.ej., 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270 o 290 partes en peso, preferiblemente de 5 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 150 partes en peso.

30 La palabra "comprenden" en la invención significa que, además de dichos componentes, puede haber otros componentes que confieren a la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos diferentes propiedades. Además, la palabra "comprenden" en la presente invención puede ser reemplazada por "es/son" o "consisten en" de una manera cerrada.

35 Por ejemplo, la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos puede comprender además diversos aditivos. Como ejemplos específicos, pueden usarse retardantes de llama que contienen fósforo, antioxidantes, estabilizadores térmicos, agentes antiestáticos, absorbentes de luz ultravioleta, pigmentos, colorantes o lubricantes. Estos aditivos pueden usarse por separado o en combinación.

40 La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención se prepara convencionalmente añadiendo los sólidos primero, añadiendo después disolvente líquido, agitando hasta que los sólidos se disuelvan completamente, añadiendo después resina líquida y opcionalmente acelerador de curado, continuar agitando homogéneamente.

45 El disolvente en la presente invención no está limitado específicamente. Como ejemplos específicos, pueden usarse alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol y similares, éteres, tales como etilcelosolve, butilcelosolve, éter metílico de glicol, carbitol, butilcarbitol y similares, cetonas, tales como acetona, butanona, metiletilcetona, ciclohexanona y similares, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno y similares, ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de etoxietilo y similares, y disolventes que contienen nitrógeno, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y similares. Los disolventes mencionados anteriormente pueden usarse por separado, o en combinación. Se prefieren las cetonas, tales como acetona, butanona, metiletilcetona, ciclohexanona y similares. La cantidad de adición de dichos disolventes es determinada por los expertos en la técnica según sus experiencias, y es mejor hacer que el barniz de resina alcance una viscosidad adecuada.

50 El segundo objeto de la presente invención es proporcionar un preimpregnado, que comprende un material de refuerzo y la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos anterior que está pegada en el mismo después de impregnación y secado.

55 El material de refuerzo usado en la presente memoria no está limitado especialmente. Pueden ser fibras orgánicas, telas tejidas de fibras inorgánicas o telas no tejidas. Dichas fibras orgánicas pueden ser telas no tejidas de aramida.

5 Dichas telas tejidas de fibras inorgánicas pueden ser telas de vidrio E, telas de vidrio D, telas de vidrio S, telas de vidrio T, telas de vidrio NE, o telas de cuarzo. El grosor de dicho material de refuerzo no está limitado especialmente. Para una mejor estabilidad de tamaño de los laminados, dichas telas tejidas y telas no tejidas tienen preferiblemente un grosor de 0,01 a 0,2 mm, y es mejor que sean tratadas por un procedimiento de división y tratadas en superficie con un agente de acoplamiento de silano. A fin de proporcionar mejor resistencia al agua y resistencia térmica, dicho agente de acoplamiento de silano es preferiblemente uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de un agente de acoplamiento de epoxisilano, un agente de acoplamiento de aminosilano o un agente de acoplamiento de etilsilano. El material de refuerzo se impregna con la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos anterior y se hornea a 100-250°C durante 1-15 min para obtener dicho preimpregnado.

10 El tercer objeto de la presente invención es proporcionar un laminado que comprende al menos un preimpregnado anterior. El laminado se obtiene uniendo al menos más que un preimpregnado por medio de calentamiento y prensado.

El laminado se prepara por curado en un termocompresor a una temperatura de curado de 150-250°C y una presión de curado de 0,98 MPa a 5,88 MPa (10 a 60 kg/cm<sup>2</sup>).

15 El cuarto objeto de la presente invención es proporcionar una placa base para circuitos de alta frecuencia exento de halógenos, que comprende al menos un preimpregnado anterior y papeles de metal revestidos sobre uno o dos lados de los preimpregnados laminados.

Los papeles de metal son papeles de cobre, papeles de níquel, papeles de aluminio, papeles SUS y similares, y los materiales de los mismos no están limitados.

20 En comparación con la técnica anterior, la presente invención tiene los siguientes efectos beneficiosos.

25 En la presente invención, la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos usa compuestos que contienen el anillo de la dihidrobenzoxazina. Tales compuestos tienen una alta Tg, buenas propiedades dieléctricas y resistencia térmica y una baja absorción de agua, y aumentan en gran medida la Tg de los productos curados, y mejoran las propiedades dieléctricas, la resistencia térmica y la absorción de agua. Además, tales compuestos que contienen el anillo de la dihidrobenzoxazina contienen nitrógeno, que tiene un efecto retardante de llama sinérgico junto con el fósforo en el bisfenol que contiene fósforo para disminuir el contenido de fósforo como se requiera para la retardancia de llama de los productos curados para conseguir UL 94 V-0 y disminuir adicionalmente la absorción de agua.

30 Además, la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos de la presente invención usa el bisfenol que contiene fósforo como agente de curado y retardante de llama. Tal estructura de bisfenol que contiene fósforo tiene una alta simetría estructural. Además, el fósforo en las moléculas puede reaccionar con el hidroxilo secundario en la resina epoxi, y los productos curados tienen una alta Tg y excelentes propiedades dieléctricas. Además, tal bisfenol que contiene fósforo tiene un alto contenido de fósforo, y puede cumplir la retardancia de llama exenta de halógenos sin sacrificar la Tg, propiedades dieléctricas, resistencia térmica y resistencia a la humedad de los productos curados, en donde la retardancia de llama de los productos curados puede conseguir el grado UL94 V-0.

35 El preimpregnado y el laminado para circuitos impresos preparados a partir de la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según la presente invención tienen alta temperatura de transición vítrea, excelentes propiedades dieléctricas, baja absorción de agua y alta resistencia térmica, y pueden cumplir la retardancia de llama exenta de halógenos y conseguir el grado UL94 V-0.

#### 40 Realizaciones

La solución técnica de la presente invención se describe adicionalmente mediante las siguientes realizaciones.

45 Para los laminados (8 preimpregnados, cuyo material de refuerzo tiene un modelo de N° 2116 y un grosor de 0,08 mm) para circuitos impresos preparados según la descripción mencionada anteriormente, se ensayó la temperatura de transición vítrea, la constante dieléctrica, el factor de disipación dieléctrica, la absorción de agua, la resistencia térmica y la retardancia de llama y similares, y además se revelan y describen detalladamente en los siguientes ejemplos.

Por favor, consúltense los Ejemplos 1-7 y los Ejemplos Comparativos 1-9. Si no hay instrucciones especiales, "partes" se refiere en lo sucesivo a "partes en peso", y "%" se refiere a "% en peso".

(A) Resina epoxi exenta de halógenos

50 (A-1) Resina epoxi de dicitlopentadieno HP-7200H (producida por DIC, Japón, y que tiene un EEW: 275 g/eq)

(A-2) resina epoxi novolaca de bifenilo NC-3000H (producida por Nippon Kayaku Co Ltd, Japón, y que tiene un EEW: 288 g/eq)

(B-1) Benzoxazina de dicitlopentadieno HUN 8260N70 (producida por HUNTSMAN)

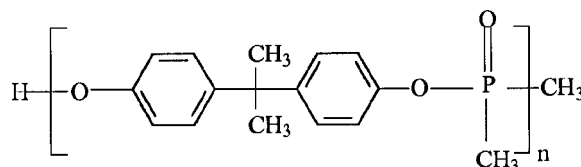
(B-2) Benzoxazina de bisfenol-A HUN 8290N62 (producida por HUNTSMAN)

(B-3) resina de poli(éter de fenileno) de bajo peso molecular MX90 (producida por SABIC, America)

(C) Agente de curado

5 (C-1) Bisfenol que contiene fósforo FRX OL1001 (producido por FRX Polymers, América, que tiene un contenido de fósforo de 8,5%)

(C-2) Polifosfonato OL5000 (producido por FRX Polymers, América, que tiene un contenido de fósforo de 10,8%) que tiene la siguiente estructura:



(C-3) Agente de curado de éster activo HPC-8000-65T (producido por DIC, Japón)

10 (C-4) Novolaca lineal 2812 (producida por MOMENTIVE, Corea)

(D) Acelerador: 2-fenilimidazol (producido por Shikoku Chemicals, Japón)

(E) Carga: sílice fundida (que tiene un diámetro de partícula medio de 1 a 10  $\mu\text{m}$  y una pureza de más que 99%)

Tabla 1: La composición de fórmula y datos de propiedades físicas de cada Ejemplo

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
A-1	30	45	60	30	---	45	---
A-2	---	---	---	---	40	---	45
B-1	40	25	20	50	---	---	25
B-2	---	---	---	---	20	25	---
B-3	---	---	---	---	---	---	---
C-1	30	30	20	10	40	30	30
C-2	---	---	---	---	---	---	---
C-3	---	---	---	---	---	---	---
C-4	---	---	---	---	---	---	---
D	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
E	40	40	40	40	40	40	40
Temperatura de transición vítrea (DSC) ( $^{\circ}\text{C}$ )	185	182	179	188	175	182	186
Constante dieléctrica (1 GHz)	3,58	3,56	3,55	3,60	3,52	3,61	3,55
Disipación dieléctrica (1 GHz)	0,0078	0,0075	0,0071	0,0079	0,0065	0,0088	0,0085
Absorción de agua (%)	0,07	0,07	0,08	0,06	0,08	0,07	0,07



ES 2 645 857 T3

Módulo DMA, MPa	14.210	13.985	13.850	13.720	13.942	13.841	13.960
Inmersión de soldadura 288°C, s	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120
Incombustibilidad	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

Tabla 2: La composición de fórmula y datos de propiedades físicas de cada Ejemplo Comparativo

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7
A-1	45	---	---	45	---	45	---
A-2	---	45	45	---	45	---	45
B-1	25	25	---	25	---	25	---
B-2	---	---	25	---	25	---	25
B-3	---	---	---	---	---	---	---
C-1	---	---	---	---	---	---	---
C-2	30	30	30	---	---	---	---
C-3	---	---	---	30	30	---	---
C-4	---	---	---	---	---	30	30
D	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.	c.s.
E	40	40	40	40	40	40	40
Temperatura de transición vítrea (DSC) (°C)	155	153	148	165	168	175	167
Constante dieléctrica (1 GHz)	3,91	3,90	3,97	3,71	3,73	3,92	3,98
Disipación dieléctrica (1 GHz)	0,0095	0,0088	0,0099	0,0091	0,099	0,0095	0,0102
Absorción de agua (%)	0,15	0,15	0,16	0,12	0,11	0,08	0,07
Módulo DMA, MPa	12.795	12.580	13.650	11.523	10.954	12.834	13.052
Inmersión de soldadura 288°C, s	>120	>120	>120	112	85	>120	>120
Incombustibilidad	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1

	Ej. Comp. 8	Ej. Comp. 9
A-1	45	---
A-2	---	45

B-1	---	---
B-2	---	---
B-3	25	25
C-1	30	30
C-2	---	---
C-3	---	---
C-4	---	---
D	c.s.	c.s.
E	40	40
Temperatura de transición vítrea (DSC) (°C)	152	155
Constante dieléctrica (1 GHz)	3,54	3,52
Disipación dieléctrica (1 GHz)	0,0066	0,0060
Absorción de agua (%)	0,10	0,09
Módulo DMA, MPa	9.620	9.854
Inmersión de soldadura 288°C, s	>120	>120
Incombustibilidad	V-1	V-1

Las propiedades mencionadas anteriormente se ensayan por

(a) Temperatura de transición vítrea (Tg): medida por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) según el método DSC especificado en IPC-TM-650 2.4.25.

5 (b) Constante dieléctrica y factor de disipación dieléctrica: midiendo la constante dieléctrica y el factor de disipación dieléctrica a 1 GHz por el método de resonancia usando una línea de banda según IPC-TM-650 2.5.5.5.

(c) Absorción de agua: medida según el método de IPC-TM-650 2.6.2.1.

(d) Módulo DMA: medido según el método de IPC-TM-650 2.4.24.4.

10 (e) Inmersión de soldadura: observando el tiempo de formación de capas y formación de ampollas según IPC-TM-650 2.4.13.1.

(f) Retardancia de llama: medida según el método de quemado vertical UL 94.

Según los datos de propiedades físicas en las Tablas 1 y 2, se usó polifosfonato en el Ejemplo Comparativo 1 para curar la resina epoxi de dicitopentadieno y la resina de benzoxazina de dicitopentadieno; se usó polifosfonato en el Ejemplo Comparativo 2 para curar la resina epoxi de dicitopentadieno y la resina de benzoxazina de bisfenol-A; se usó polifosfonato en el Ejemplo Comparativo 3 para curar la resina epoxi novolaca de bifenilo y la resina de benzoxazina de bisfenol-A, los laminados revestidos de cobre preparados por el mismo tienen menor temperatura de transición vítrea, propiedades dieléctricas generales, y absorción de agua más alta. Se usó éster activo en el Ejemplo Comparativo 4 para curar la resina epoxi de dicitopentadieno y la resina de benzoxazina de dicitopentadieno. Se usó éster activo en el Ejemplo Comparativo 5 para curar la resina epoxi novolaca de bifenilo y la resina de benzoxazina de bisfenol-A, y los laminados revestidos de cobre preparados por el mismo tienen mejores propiedades dieléctricas, temperatura de transición vítrea general, alta absorción de agua, pero peor resistencia térmica y retardancia de llama. Se usó novolaca lineal en el Ejemplo Comparativo 6 para curar la resina epoxi de dicitopentadieno y la resina de benzoxazina de dicitopentadieno, y se usó en el Ejemplo Comparativo 7 para curar la resina epoxi novolaca de bifenilo y la resina de benzoxazina de bisfenol-A, y los laminados revestidos de cobre preparados por el mismo tienen constante dieléctrica y disipación dieléctrica más altas, con lo que no pueden cumplir los requisitos de los laminados sobre las propiedades dieléctricas en el campo de los termoendurecibles de alta velocidad. Además, tienen una peor retardancia de llama de V-1. Se usó bisfenol que contiene fósforo en el Ejemplo Comparativo 8 para curar la resina epoxi de dicitopentadieno y el poli(éter de fenileno) de bajo peso molecular, y se usó en el Ejemplo Comparativo 9 para curar la resina epoxi novolaca de bifenilo y el poli(éter de

5 fenileno) de bajo peso molecular. Los laminados preparados por los mismos tienen excelentes propiedades dieléctricas, pero una temperatura de transición vítrea y módulo DMA más bajos y una peor retardancia de llama. En los Ejemplos 1-7, se usaron resina epoxi exenta de halógenos y resina de benzoxazina como partes principales. Los laminados resultantes curados con bisfenol que contiene fósforo tienen una alta temperatura de transición vítrea, excelentes propiedades dieléctricas, alta resistencia térmica y baja absorción de agua. los laminados cumplen la retardancia de llama exenta de halógenos y consiguen el grado UL94 V-0.

10 Como se indicó anteriormente, el laminado para circuitos integrados de la presente invención, en comparación con los laminados generales, tiene temperatura de transición vítrea más alta, propiedades dieléctricas, resistencia a la humedad y resistencia al calor más excelentes, y es adecuado para el campo de los termoendurecibles. Además, el contenido de halógenos puede conseguir el estándar V-0 en el ensayo de retardancia de llama UL94 dentro del alcance de los requisitos de los estándares exentos de halógenos de la JPCA, y tienen el efecto de protección medioambiental.

15 El solicitante declara que, la presente invención describe el método detallado de la presente invención mediante los ejemplos mencionados anteriormente, pero la presente invención no se limita al método detallado, es decir, no significa que la presente invención no pueda ser cumplida a menos que se use el método detallado mencionado anteriormente.

REIVINDICACIONES

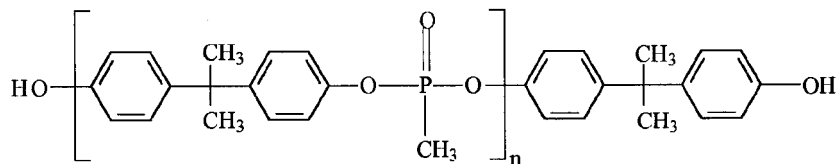
1. Una composición de resina termoendurecible exenta de halógenos, en base a 100 partes en peso de sólidos orgánicos, que comprende

(A) de 30 a 60 partes en peso de una resina epoxi exenta de halógenos,

5 (B) de 20 a 50 partes en peso de un compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina, y

(C) de 10 a 40 partes en peso de un agente de curado de bisfenol que contiene fósforo;

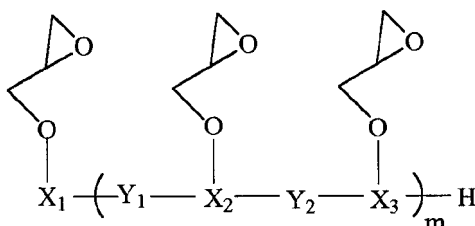
el agente de curado de bisfenol que contiene fósforo tiene la siguiente estructura:



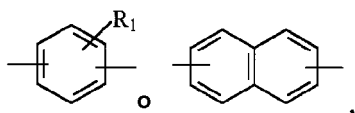
en donde n es cualquier número entero de 2 a 20.

10 2. La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según la reivindicación 1, caracterizada por que la resina epoxi exenta de halógenos es una cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionadas de resina epoxi de bisfenol-A, resina epoxi de bisfenol F, resina epoxi novolaca de o-cresol, resina epoxi novolaca de bisfenol-A, resina epoxi novolaca de trisfenol, resina epoxi novolaca de dicitlopentadieno, resina epoxi novolaca de bifenilo, resina epoxi novolaca de alquilbenceno y resina epoxi novolaca de naftol, preferiblemente, la resina epoxi exenta de

15 halógenos se selecciona de la resina epoxi que tiene la siguiente estructura:

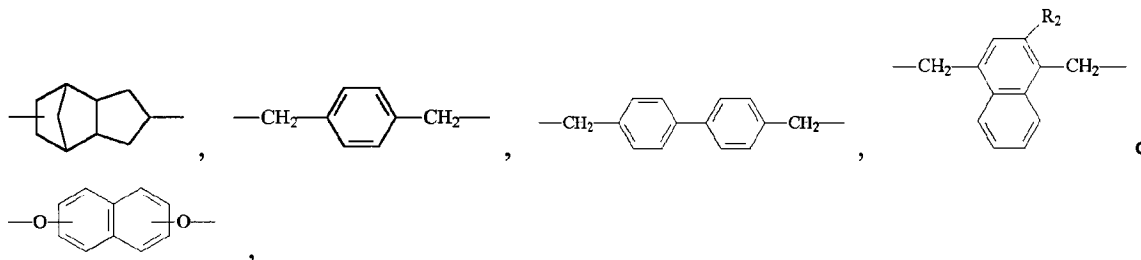


en donde X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> se seleccionan independientemente cada uno de



20 R<sub>1</sub> es uno cualquiera seleccionado de átomo de hidrógeno, alquilo lineal C1-C5 sustituido o no sustituido, y alquilo ramificado C1-C5 sustituido o no sustituido;

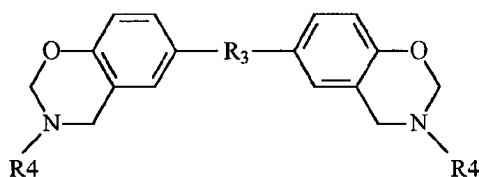
Y<sub>1</sub> y Y<sub>2</sub> son independientemente cada uno uno cualquiera seleccionado de enlaces sencillos, -CH<sub>2</sub>-,



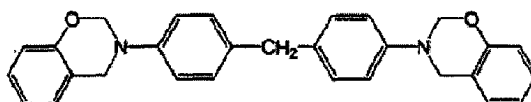
en donde m es cualquier número entero de 1 a 10; R<sub>2</sub> es uno cualquiera seleccionado de átomo de hidrógeno, alquilo lineal C1-C5 sustituido o no sustituido, y alquilo ramificado C1-C5 sustituido o no sustituido.

25 3. La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada por que el compuesto que contiene el anillo de la dihidrobenzoxazina es uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de la benzoxazina de fórmula (I) o fórmula (II), que incluyen benzoxazina de

bisfenol-A, benzoxazina de bisfenol-F, benzoxazina de tipo MDA, benzoxazina de fenolftaleína y benzoxazina de dicitopentadieno;

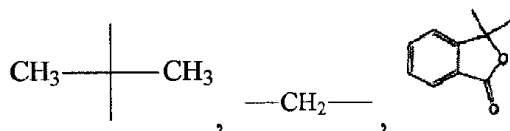


Fórmula (I)

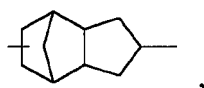


Fórmula (II)

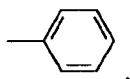
en donde R<sub>3</sub> se selecciona del grupo que consiste en



y



R<sub>4</sub> es



- 10 4. La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada por que en la estructura del agente de curado de bisfenol que contiene fósforo n es cualquier número entero de 3 a 10;

preferiblemente el agente de curado de bisfenol que contiene fósforo tiene un peso molecular medio ponderal de 1.000 a 6.500, preferiblemente de 1.000 a 4.500, más preferiblemente de 1.000 a 3.000.

- 15 5. La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizada por que la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos comprende además (D) un acelerador de curado,

preferiblemente, el acelerador de curado es uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de compuestos de imidazol, derivados de compuestos de imidazol, compuestos de piperidina, ácido de Lewis y trifenilfosfina, preferiblemente uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y trifenilfosfina,

- 20 preferiblemente, los compuestos de imidazol son uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y 2-undecilimidazol,

- 25 preferiblemente, los compuestos de piperidina son uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de 2,3-diaminopiperidina, 2,5-diaminopiperidina, 2,6-diaminopiperidina, 2-amino-3-metilpiperidina, 2-amino-4-metilpiperidina, 2-amino-3-nitropiperidina, 2-amino-5-nitropiperidina y 2-amino-4,4-dimetilpiperidina,

preferiblemente, en base a 100 partes en peso de las cantidades de adición totales de los componentes (A), (B) y (C), el componente (D) se añade en una cantidad de 0,01 a 1 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,8 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 0,6 partes en peso.

- 30 6. La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizada por que la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos comprende además (E) una carga,

- preferiblemente, la carga se selecciona de cargas orgánicas y cargas inorgánicas, preferiblemente de cargas inorgánicas, más preferiblemente cargas inorgánicas de superficie tratada, lo más preferiblemente sílice de superficie tratada,
- 5 preferiblemente, el agente de tratamiento de superficies de la superficie tratada es uno cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionados de un agente de acoplamiento de silano, un oligómero de silicona y un agente de acoplamiento de titanato,
- preferiblemente, en base a 100 partes en peso de la carga inorgánica, el agente de tratamiento de superficies está en una cantidad de 0,1 a 5,0 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 3,0 partes en peso, más preferiblemente de 0,75 a 2,0 partes en peso.
- 10 7. La composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según la reivindicación 6, caracterizada por que la carga inorgánica es una cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionadas de óxidos no metálicos, nitruros metálicos, nitruros no metálicos, hidratos inorgánicos, sales inorgánicas, hidratos metálicos y fósforo inorgánico, más preferiblemente es una o una mezcla de al menos dos seleccionadas de sílice fundida, sílice cristalina, sílice esférica, sílice hueca, hidróxido de aluminio, alúmina, talco, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio,
- 15 sulfato de bario, titanato de bario, titanato de estroncio, carbonato de calcio, silicato de calcio y mica,
- preferiblemente, la carga orgánica es una cualquiera o una mezcla de al menos dos seleccionadas de polvo de poli(tetrafluoroetileno), poli(sulfuro de fenileno) y polvo de poli(étersulfona),
- preferiblemente, la carga tiene una mediana de diámetro de partícula de 0,01 a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,01 a 20  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ ,
- 20 preferiblemente, en base a 100 partes en peso de las cantidades de adición totales de los componentes (A), (B) y (C), el componente (E) se añade en una cantidad de 5 a 300 partes en peso, preferiblemente de 5 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 150 partes en peso.
8. Un preimpregnado, que comprende un material de refuerzo y la composición de resina termoendurecible exenta de halógenos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 que está pegada en el mismo después de impregnación y secado.
- 25 9. Un laminado, que comprende al menos un preimpregnado según la reivindicación 8.
10. Una placa base para circuitos de alta frecuencia exenta de halógenos, que comprende al menos un preimpregnado según la reivindicación 8 y papeles de metal revestidos sobre uno o dos lados de los preimpregnados laminados.