

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 849**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/62 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08K 5/5317 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2015 E 15160974 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3040356**

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

30 Prioridad:

29.12.2014 CN 201410834617

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

22.01.2018

73 Titular/es:

**SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD. (100.0%)
No.5 Western Industry Road Songsshan 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 2 650 849 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 libre de halógenos, preimpregnado y laminado para circuito impreso preparado a partir de la misma

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una solución de resina termoendurecible libre de halógenos, y también un preimpregnado y un laminado para circuito impreso preparado a partir de la composición de resina termoendurecible libre de halógenos.

Técnica anterior

- 10 Para los laminados convencionales para circuitos impresos, los retardadores de llama bromados, especialmente tetrabromobisfenol-A resina epoxi, se usan generalmente para lograr retardo de llama. Tal resina epoxi bromada tiene un mejor retardo de llama, pero producirá bromuro de hidrógeno durante la combustión. Además, se han detectado carcinógenos, tales como dioxina, dibenzofurano y similares en los productos de combustión de equipos eléctricos y electrónicos de desecho que contienen halógenos, tales como bromuro, flúor y similares. Por lo tanto, la aplicación de resina epoxi bromada ha sido limitada. El 1 de julio de 2006 se implementaron formalmente dos
- 15 Directivas Ambientales, la Directiva de equipos eléctricos y electrónicos de desecho y la Restricción del uso de ciertas sustancias peligrosas en equipos electrónicos y electrónicos. El desarrollo de laminados revestidos de cobre ignífugos libres de halógenos se convirtió en el punto conflictivo en la industria, y los fabricantes de laminado revestido de cobre lanzaron sus propios laminados revestidos de cobre ignífugos libres de halógenos en sucesión.

- 20 Con la alta velocidad y el desarrollo multifuncional del procesamiento de la información de productos electrónicos de consumo, las frecuencias de las aplicaciones se incrementan continuamente. Además de aumentar los requisitos ambientales, cada vez hay más requisitos sobre el bajo valor de constante dieléctrica y disipación dieléctrica. Por lo tanto, se convierte en una ardua búsqueda disminuir D_k / D_f en la industria del sustrato. Para materiales FR-4 convencionales, la dicianidamida se usa principalmente como agente de curado. Tal agente de curado tiene amina reactiva de tres niveles, y tiene una mejor operabilidad del proceso. Sin embargo, los productos curados tienen una
- 25 temperatura de descomposición térmica más baja debido a su enlace C-N más débil que es fácil de dividir a alta temperatura, por lo que no pueden cumplir con los requisitos de resistencia térmica para procesos libres de plomo. En este contexto, comenzó a usar resina fenólica como agente epoxi de curado en la industria con la implementación a gran escala del proceso libre de plomo en 2006. La resina fenólica tiene la estructura de anillo benceno de alta densidad, por lo que el sistema curado con epoxi tiene una excelente resistencia térmica. Sin embargo, las propiedades dieléctricas de los productos curados tienden a deteriorarse.
- 30

- Una composición de resina epoxi que comprende una resina epoxi, un agente de curado de fosfonato reactivo, un agente de relleno inorgánico, una resina de polibenzoxazina opcional, y un agente de co-curado opcional se conoce del documento WO 2004/044054 A1. Además, el documento US 2013/316155 A1 describe una composición de
- 35 (A) 100 partes en peso de resina epoxi, (B) 10 a 100 partes en peso de resina de benzoxazina, (C) 10 a 100 partes en peso de copolímero de estireno-anhídrido maleico, y (D) 10 a 90 partes en peso de resina de dicitropentadieno fenol novolac.

- Además, el documento US 2014/322541 A1 divulga una composición de resina libre de halógenos adecuada para producir un preimpregnado, que comprende (A) 100 partes en peso de resina epoxi, (B) 3 a 15 partes en peso de diaminodifenil sulfona, y (C) 5 a 70 partes en peso de co-endurecedor fenólico. Además, el documento EP 2 368 930
- 40 A1 describe una composición de barniz de resina de constante dieléctrica baja para placas de circuito impreso laminado, que comprende (A) resina de dicitropentadieno fenólico novolac, o (B) al menos un tipo de resina epoxi de dicitropentadieno fenólico novolac, o (C) una resina de dicitropentadieno-dihidrobencoxazina, o una mezcla de (B) y (C), y (D) agente retardador de llama, agente de curado y solución de agente acelerador.

45 Contenido de la invención

- Tras los estudios, el solicitante descubrió que el bisfenol que contiene fósforo se puede usar como agente de curado de las resinas epoxi, en el que los grupos de reacción incluyen grupos hidroxilo y unidades de fósforo en ambos
- 50 lados, sin producción de grupos hidroxilo secundarios durante la reacción. Los productos curados tienen una alta temperatura de transición vítrea y un excelente desempeño dieléctrico y resistencia térmica. Además, el bisfenol que contiene fósforo tiene un alto contenido de fósforo y tiene los efectos de retardo de llama libre de halógenos cuando se usa como agente de curado, a fin de disminuir en gran medida la cantidad de adición de retardador de llama.

- Sobre esta base, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina termoendurecible libre de halógenos, y también un preimpregnado y un laminado para circuito impreso preparado a partir de la
- 55 dicha composición de resina tiene una alta temperatura de transición vítrea, excelente desempeño dieléctrico, baja absorción de agua, alta resistencia térmica y una mejor trabajabilidad de proceso. Además, también puede cumplir con el retardo de llama libre de halógenos y lograr UL94 V-0.

Con el fin de lograr dicho objetivo, el inventor llevó a cabo estudios exhaustivos y descubrió que la composición obtenida mezclando adecuadamente resina epoxi libre de halógenos, bisfenol que contiene fósforo, dicitropentadieno novolac, retardador de llama que contiene fósforo y, opcionalmente, otras sustancias puede lograr dicho objeto .

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

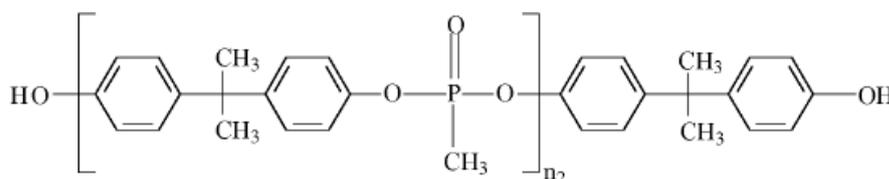
(A) de 30 a 60 partes en peso de una resina epoxi libre de halógenos,

(B) de 5 a 30 partes en peso de un primer agente de curado de bisfenol que contiene fósforo,

10 (C) de 5 a 30 partes en peso de un segundo agente de curado de dicitropentadieno novolac; y

(D) un retardador de llama que contiene fósforo;

en la que el bisfenol que contiene fósforo tiene la siguiente estructura



15 en la que n_2 es un número entero de 2 a 20, por ejemplo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 o 19, preferentemente un número entero de 3 a 10.

La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención utiliza resina epoxi libre de halógenos que tiene estructura molecular específica, tiene una mayor funcionalidad y un mejor desempeño dieléctrico. Los productos curados tienen una Tg mayor y una baja absorción de agua.

20 La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención utiliza bisfenol que contiene fósforo como primer agente de curado. Tal bisfenol que contiene fósforo tiene una alta simetría estructural. Además, el fósforo en la molécula puede reaccionar con el hidroxilo secundario en resina epoxi, y los productos curados tienen una alta Tg y un excelente desempeño dieléctrico. Además, dicho bisfenol que contiene fósforo tiene un alto contenido de fósforo y tiene el efecto de retardo de llama libre de halógenos.

25 Además, la composición de resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención utiliza dicitropentadieno novolac como el segundo agente de curado, que aprovecha suficientemente las ventajas de un excelente desempeño dieléctrico y baja absorción de agua debido a más estructuras dicitropentadieno en la molécula del mismo, para disminuir en gran medida la absorción de agua de los productos curados sin sacrificar la Tg y el desempeño dieléctrico de los productos curados.

30 Al utilizar los efectos sinérgicos entre bisfenol que contiene fósforo y dicitropentadieno novolac, la presente invención puede aumentar notablemente la temperatura de transición vítrea y la resistencia térmica del preimpregnado y laminado para circuitos impresos preparados utilizando tal composición de resina, y hacer que tengan un excelente desempeño dieléctrico, baja absorción de agua y una mejor manejabilidad de proceso. Además, también puede cumplir con el retardo de llama libre de halógenos y lograr UL94 V-0.

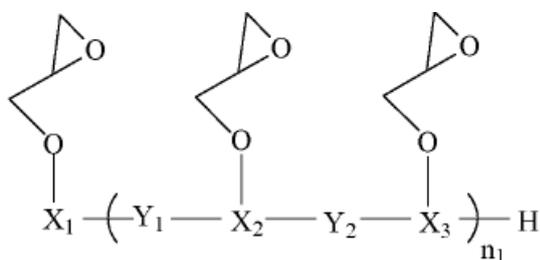
35 Además, bisfenol que contiene fósforo y resina epoxi tienen una alta velocidad de reacción de curado, mientras que dicitropentadieno novolac y resina epoxi tienen velocidad de curado baja. Bisfenol que contiene fósforo y dicitropentadieno novolac se utilizan simultáneamente para curar resina epoxi, a fin de lograr una velocidad de reacción de curado adecuada y facilitar el control, y la disminución en gran medida de las dificultades de producción y procesamiento.

Cada componente se describe detalladamente a continuación.

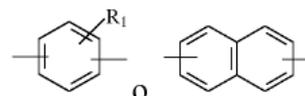
40 Para el componente (A) en la presente invención, es decir resina epoxi libre de halógenos, se sugiere que la cantidad del mismo sea adecuadamente de 30 a 60 partes en peso, por ejemplo 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56 o 58 partes en peso.

45 Preferentemente, la resina epoxi libre de halógenos es una seleccionada de o la mezcla de al menos dos seleccionadas de resina epoxi de bisfenol-A, resina epoxi de bisfenol-F, resina epoxi de o-cresol novolac, resina epoxi de bisfenol-A novolac, resina epoxi de trisfenol novolac, resina epoxi de dicitropentadieno novolac, resina epoxi de bifenil novolac, resina epoxi de alquilbenceno novolac y resina epoxi de naftol novolac. Las resinas epoxi mencionadas más arriba son todas libres de halógenos.

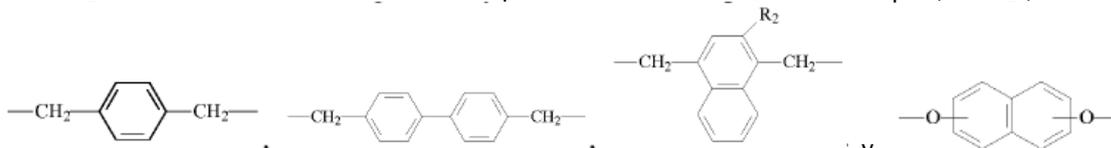
Preferentemente, la resina epoxi libre de halógenos se selecciona de la resina epoxi que tiene la siguiente estructura,



5 en la que, X₁, X₂ y X₃ se seleccionan cada uno independientemente de selección de átomo de hidrógeno, alquilo lineal C1-C5 sustituido o no sustituido (por ejemplo C2, C3, C4), y alquilo ramificado C1-C5 sustituido o no sustituido (por ejemplo C2, C3, C4);



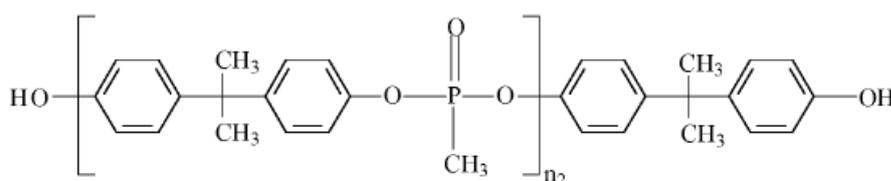
Y₁ e Y₂ se seleccionan cada uno independientemente de enlaces simples, -CH₂-,



10 n₁ es un número entero de 1 a 10, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9; R₂ se selecciona de átomo de hidrógeno, alquilo lineal C1-C5 sustituido o no sustituido (por ejemplo C2, C3, C4), y alquilo ramificado C1-C5 sustituido o no sustituido (por ejemplo C2, C3, C4).

La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención tiene la estructura molecular específica mencionada más arriba, tiene una funcionalidad superior y mejor desempeño dieléctrico. Los productos curados de la misma tienen una Tg superior y una baja absorción de agua.

15 El componente (B) en la presente invención es un agente de curado de bisfenol que contiene fósforo que tiene la siguiente estructura



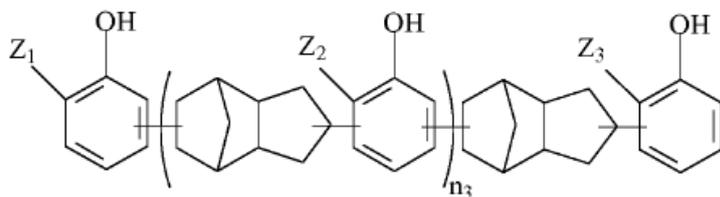
en la que n₂ es un número entero de 2 a 20, por ejemplo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 o 19, preferentemente un número entero de 3 a 10.

20 Preferentemente, el bisfenol que contiene fósforo tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 a 6500, preferentemente de 1000 a 4500, más preferentemente de 1000 a 3000. Cuando el peso molecular promedio en peso es menor que 1000, los productos curados tienen una baja Tg y una peor resistencia térmica; cuando el peso molecular promedio en peso es mayor que 6500, el bisfenol que contiene fósforo tiene una peor solubilidad en disolventes orgánicos, por lo que no se puede obtener un barniz mejor y homogéneo, y no se pueden cumplir los requisitos del proceso en las placas revestidas de cobre.

25 Se sugiere agregar el bisfenol que contiene fósforo en la presente invención en una cantidad de 5 a 30 partes en peso, por ejemplo 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 17, 18, 19, 21, 23, 24, 25, 27, 29 o 30 partes en peso. Si la cantidad de adición es demasiado menor, no hay un efecto evidente en el aumento de la temperatura de transición vítrea y el desempeño dieléctrico de los productos curados; si la cantidad de adición es demasiado alta, los productos curados tienen una mayor absorción de agua.

El componente (C) en la presente invención, es decir, el segundo agente de curado, es dicitopentadieno novolac.

Preferentemente, el dicitropentadieno novolac tiene la siguiente estructura



en la que Z_1 , Z_2 y Z_3 se seleccionan independientemente de -H, -CH₃, -C₂H₅ y -C(CH₃)₃; n_3 es un número entero de 0 a 7, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

- 5 Se sugiere que el componente (C) agente de curado de dicitropentadieno novolac en la presente invención pueda añadirse en una cantidad de 10 a 30 partes en peso, por ejemplo 5, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 17, 19, 20, 21, 23, 25, 26, 27 o 29 partes en peso. En la estructura de dicitropentadieno novolac, el anillo dicitropentadieno tiene un desempeño dieléctrico excelente, pero una baja fuerza de unión y es fácil de quemar. Si la cantidad de adición es demasiado menor, los productos curados tienen un peor desempeño dieléctrico y una alta absorción de agua; si la cantidad de adición es demasiado alta, los productos curados tienen una baja fuerza de unión y una peor propiedad retardadora de llama.

- 10 El componente (D) en la presente invención, es decir, el retardador de llama que contiene fósforo, hace que la composición de resina tenga las propiedades retardadoras de llama y cumpla con los requisitos de UL 94 V-0. La cantidad de adición del retardador de llama se determina sobre la base de que las propiedades retardadoras de llama de los productos curados cumplan con los requisitos del grado UL 94 V-0 y no estén especialmente limitadas. Preferentemente, en base a 100 partes de peso de la cantidad de adición de la suma de los componentes (A), (B) y (C), el componente (D) se agrega en una cantidad de 5 a 50 partes en peso, por ejemplo 6, 11, 16, 21, 26, 31, 36, 41 o 46, preferiblemente de 10 a 30 partes en peso.

- 15 Preferentemente, el retardador de llama que contiene fósforo es uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de tri-(2,6-dimetilfenil)-fosfina, 10-(2,5-dihidroxilfenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, 2,6-di-(2,6-dimetilfenil)fosfina benceno, 10-fenil-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, fenoxifosfaceno, fosfato, polifosfato, polifosfonato y copolímeros de fosfonato-carbonato.

- 20 Preferentemente, la composición de resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención además comprende (E) un acelerador de curado, que no está especialmente definido, excepto que cataliza la reacción de los grupos funcionales epoxi y disminuye la temperatura de reacción del sistema de curado, y es preferiblemente uno seleccionado de o de la mezcla de al menos dos seleccionados de compuestos de imidazol, derivados de compuestos de imidazol, piperidinas, ácido de Lewis y trifetilfosfina. Los compuestos de imidazol son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y 2-undecimidazol. Las piperidinas son una seleccionada de o la mezcla de al menos dos de 2,3-diamino piperidina, 2,5-diamino piperidina, 2,6-diamino piperidina, 2-amino-3-metil piperidina, 2-amino-4-metil piperidina, 2-amino-3-nitro piperidina, 2-amino-5-nitro piperidina y 2-amino-4,4-dimetil piperidina.

- 25 Preferentemente, en base a 100 partes de peso de la cantidad de adición de la suma de componentes (A), (B), (C) y (D), el componente (E) se añade en una cantidad de 0,01 a 1 parte en peso, por ejemplo 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 parte en peso, preferentemente de 0,05 a 0,8 parte en peso, más preferentemente de 0,05 a 0,6 parte en peso.

- 30 Preferentemente, la composición de resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención además comprende (F) un agente de relleno, que se añade según lo requerido, y cuya cantidad no está específicamente limitada. El agente de relleno se selecciona de agentes de relleno orgánicos y agentes de relleno inorgánicos, preferentemente de agentes de relleno inorgánicos, más preferentemente agentes de relleno inorgánicos con tratamiento superficial, mucho más preferentemente sílice con tratamiento superficial.

- 35 El agente de tratamiento superficial con tratamiento superficial es uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de un agente de acoplamiento de silano, un oligómero de silicona y un agente de acoplamiento de titanato.

- 40 En base a 100 partes en peso de los agentes de relleno inorgánicos, el agente de tratamiento superficial está en una cantidad de 0,1 a 5,0 partes en peso, por ejemplo 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, preferentemente de 0,5 a 3,0 partes en peso, más preferentemente de 0,75 a 2,0 partes en peso.

- 45 Preferentemente, los agentes de relleno inorgánicos son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de óxidos no metálicos, nitruros metálicos, nitruros no metálicos, hidratos inorgánicos, sales inorgánicas, hidratos metálicos y fósforo inorgánico, más preferiblemente son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos de sílice fundida, sílice cristalina, sílice esférica, sílice hueca, hidróxido de aluminio, alúmina, talco,

- 50

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.

Preferentemente, los agentes de relleno orgánicos son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de politetrafluoroetileno en polvo, sulfuro de polifenileno en polvo y sulfona de poliéter en polvo.

- 5 Preferentemente, no hay limitación especial para la forma y tamaño de partícula del agente de rellenos. Preferentemente, los agentes de relleno tienen un diámetro de partícula medio de 0,01 a 50 μm , *por ejemplo* 1, 6, 11, 16, 21, 26, 31, 36, 41 o 46 μm , preferentemente de 0,01 a 20 μm , más preferentemente de 0,1 a 10 μm . Los agentes de relleno que tienen dicho tamaño de partícula son fáciles de dispersar en el barniz.

- 10 Además, la cantidad de adición del componente (F) no está especialmente limitada. En base a 100 partes de peso de la cantidad de adición de la suma de componentes (A), (B), (C) y (D), el componente (F) se añade en una cantidad de 5 a 300 partes en peso, por ejemplo 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270 o 290 partes en peso, preferentemente de 5 a 200 partes en peso, más preferentemente de 5 a 150 partes en peso.

- 15 La expresión "comprenden" en la invención significa que, además de dichos componentes, puede haber otros componentes que dotan a la composición de la resina termoendurecible libre de halógenos con diferentes propiedades. Además, la expresión "comprenden" en la presente invención puede reemplazarse por "es / son" o "consisten en" de manera cercana.

- 20 Por ejemplo, la composición de resina termoendurecible libre de halógenos puede comprender diversos aditivos. Como ejemplos específicos, se pueden usar antioxidantes, estabilizantes térmicos, agentes antiestáticos, absorbentes de luz ultravioleta, pigmentos, colorantes o lubricantes. Estos aditivos se pueden usar por separado o en combinación.

La preparación de la resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención se prepara convencionalmente añadiendo primero los sólidos, luego añadiendo disolventes líquidos, agitando hasta que los sólidos se disuelvan por completo, luego añadiendo resina líquida y opcionalmente el acelerador de curado, continuando con agitación homogénea.

- 25 Los disolventes en la presente invención no están específicamente limitados. Como ejemplos específicos, pueden utilizarse alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol y similares, éteres, tales como etil cellosolve, butil cellosolve, glicol metiléter, carbitol, butil carbitol, y similares, cetonas, tales como acetona, butanona, metiletil cetona, ciclohexanona y similares, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno y similares, ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de etoxietilo y disolventes que contienen nitrógeno, tales como N,N-dimetilformamida, N, N-dimetilacetamida y similares. Los disolventes antes mencionados se pueden usar por separado o en combinación. Se prefieren cetonas, tales como acetona, butanona, metiletilcetona, ciclohexanona y similares. La cantidad de adición de dichos disolventes es determinada los expertos en la materia según sus experiencias, y es mejor hacer que el barniz de resina alcance la viscosidad adecuada.

- 35 Un objeto de la presente invención es proporcionar un preimpregnado que comprende un material de refuerzo y una composición de resina termoendurecible libre de halógenos arriba de la cual se une después de la impregnación y secado.

- 40 El material de refuerzo utilizado en el mismo no está especialmente limitado. Puede ser fibras orgánicas, telas tejidas con fibras inorgánicas o telas no tejidas. Dichas fibras orgánicas pueden ser telas no tejidas de fibra de aramida. Dichos tejidos 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 especialmente limitado. Para una mejor estabilidad de tamaño de laminados, dichas telas tejidas y telas no tejidas tienen un espesor de preferiblemente de 0,01 a 0,2 mm, y es mejor que sean fibriladas y tratadas superficialmente con agente de acoplamiento de silano. Con el fin de proporcionar una mejor resistencia al agua y resistencia térmica, dicho agente de acoplamiento de silano es preferiblemente uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de silano a base de amino o un agente de acoplamiento de silano etileno. La anterior composición de resina termoendurecible libre de halógenos se impregna con el material de refuerzo y se cuece a 100-250 ° C durante 1-15 minutos para obtener dicho preimpregnado.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un laminado que comprende al menos un preimpregnado arriba. El laminado se obtiene uniendo al menos un preimpregnado mediante calentamiento y prensado.

- 50 El laminado se prepara mediante curado en un termocompresor a una temperatura de 150-250 ° C y una presión de 10 a 60 kg / cm².

Un objeto de la presente invención es proporcionar una placa de circuitos de alta frecuencia libre de halógenos, que comprende al menos un preimpregnado arriba y láminas de metal recubiertas en uno o dos lado del preimpregnado laminado.

- 55 Las láminas de metal son láminas de cobre, láminas de níquel, láminas de aluminio, láminas de SUS, y similares, y

los materiales de las mismas no están limitados.

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

5 En la presente invención, la aplicación de resina termoendurecible libre de halógenos utiliza bisfenol que contiene fósforo como primer agente de curado. Tal bisfenol que contiene fósforo tiene una alta simetría estructural. Además, el fósforo en la molécula puede reaccionar con el hidroxilo secundario en resina epoxi, y los productos curados tienen una alta Tg y un excelente desempeño dieléctrico. Además, dicho bisfenol que contiene fósforo tiene un alto contenido de fósforo, y tiene el efecto de retardo de llama libre de halógenos.

10 Además, la composición de resina termoendurecible libre de halógenos de la presente invención utiliza dicitropentadieno novolac como el segundo agente de curado, que aprovecha las ventajas de un excelente desempeño dieléctrico y baja absorción de agua debido a más estructuras de dicitropentadieno en las moléculas del mismo, para disminuir en gran medida la absorción de agua de los productos curados sin sacrificar la Tg y el desempeño dieléctrico de los productos curados.

15 Al utilizar los efectos sinérgicos entre bisfenol que contiene fósforo y resina dicitropentadieno novolac, la presente invención puede aumentar notablemente la temperatura de transición vítrea y la resistencia térmica del preimpregnado y del laminado para circuitos impresos preparados utilizando tal composición de resina, y hacer que tengan un excelente desempeño dieléctrico, baja absorción de agua y una mejor trabajabilidad de proceso. Además, también puede cumplir con el retardo de llama libre de halógenos y lograr UL94 V-0

20 El preimpregnado y laminado para circuito impreso preparado a partir de la composición de resina termoendurecible libre de halógenos de acuerdo a la presente invención tienen alta temperatura de transición vítrea, excelentes propiedades dieléctricas, baja absorción de agua y alta resistencia térmica, y pueden cumplir con el retardo de llama libre de halógenos y alcanzar el grado de UL94 V-0.

Realizaciones

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

25 Para los laminados (8 preimpregnados, el material de refuerzo que tiene el modelo No.2116 y un espesor de 0,08 mm) para circuito impreso preparado de acuerdo con la descripción mencionada anteriormente, se probaron la temperatura de transición vítrea, constante dieléctrica, factor de disipación dieléctrica, resistencia al desprendimiento, absorción de agua, resistencia térmica y retardo de llama, que se divulgaron adicionalmente y se describieron detalladamente en los siguientes ejemplos.

30 Sírvase remitirse a los ejemplos 1-8 y los Ejemplos Comparativos 1-8. Si no hay instrucciones especiales, las partes a continuación se refieren a partes en peso, y el % se refiere a "% en peso".

(A) Resina epoxi libre de halógenos

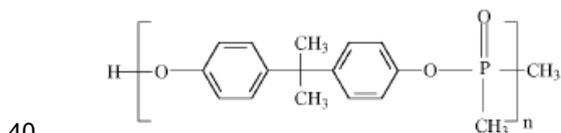
(A-1) Resina epoxi de dicitropentadieno HP-7200H (producida por DIC, Japón, y que tiene un EEW: 275g/eq)

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

35 (B) Primer agente de curado

(B-1) Bisfenol que contiene fósforo OL1001 (producido por FRX Polymers, EE.UU., que tiene un contenido de fósforo de 8,5%)

(B-2) Polifosfonato OL5000 (producido por FRX Polymers, EE.UU., que tiene un contenido de fósforo de 10,8%), la fórmula estructural es la siguiente,



(C) Segundo agente de curado

(C-1) Dicitropentadieno novolac DP9110A70 (producido por Changchun, Taiwán)

(C-2) Agente de curado de éster activo HPC-8000-65T (producido por Dainippon Ink)

(C-3) Novolac lineal 2812 (producido por MOMENTIVE, República de Corea)

45 (D) Retardador de llama que contiene fósforo

ES 2 650 849 T3

Novolac que contiene fósforo XZ92741 (producido por DOW, EE.UU., y que tiene un contenido de fósforo de 9%)

(E) Acelerador: 2-etil-4-metilimidazol (producido por Shikoku Chemicals, Japón)

(F) Agente de relleno: sílice fundida (que tiene un diámetro de partícula promedio de 1 a 10 μm y una pureza de más de 99%)

5 Tabla 1 la composición de fórmula y datos de propiedad física de cada ejemplo

| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A-1 | 30 | 45 | 60 | 50 | 50 | --- | --- | |
| A-2 | --- | --- | --- | --- | --- | 30 | 45 | 60 |
| B-1 | 15 | 20 | 24 | 5 | 30 | 12 | 20 | 24 |
| B-2 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C-1 | 30 | 25 | 6 | 25 | 5 | 33 | 25 | 6 |
| C-2 | | | | | | | | |
| C-3 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| D | 25 | 10 | 10 | 20 | 15 | 25 | 10 | 10 |
| E | c.s. |
| F | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Temperatura de transición vítrea (DSC) °C | 170 | 173 | 179 | 175 | 179 | 172 | 172 | 177 |
| Constante dieléctrica (1 GHz) | 3,65 | 3,59 | 3,58 | 3,60 | 3,56 | 3,63 | 3,61 | 3,59 |
| Disipación dieléctrica (1 GHz) | 0,0078 | 0,0075 | 0,0071 | 0,0081 | 0,0069 | 0,0071 | 0,0068 | 0,0080 |
| Resistencia al desprendimiento (N/mm) | 1,31 | 1,35 | 1,36 | 1,28 | 1,33 | 1,30 | 1,30 | 1,37 |
| Absorción de agua (%) | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,07 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Inmersión de soldadura 288°C, s | >120 | >120 | >120 | >120 | >120 | >120 | >120 | >120 |
| Incombustibilidad | V-0 |

Tabla 2 La composición de fórmula y datos de propiedad física de los Ejemplos Comparativos 1-6

| | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 | Ejemplo Comparativo 4 | Ejemplo Comparativo 5 | Ejemplo Comparativo 6 |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| A-1 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | |
| A-2 | | --- | --- | --- | --- | 45 |
| B-1 | 45 | --- | 20 | 20 | | |
| B-2 | --- | --- | --- | --- | 20 | 20 |
| C-1 | --- | 45 | --- | --- | 25 | 25 |

ES 2 650 849 T3

| | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C-2 | --- | --- | 25 | --- | --- | --- |
| C-3 | --- | --- | --- | 25 | --- | |
| D | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| E | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. |
| F | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Temperatura de transición vítrea (DSC) °C | 178 | 174 | 162 | 176 | 149 | 152 |
| Constante dieléctrica (1 GHz) | 3,68 | 3,52 | 3,79 | 3,98 | 3,91 | 3,93 |
| Disipación dieléctrica (1 GHz) | 0,0060 | 0,0095 | 0,0091 | 0,0102 | 0,0095 | 0,0088 |
| Resistencia al desprendimiento (N/mm) | 1,51 | 0,95 | 1,35 | 1,35 | 1,38 | 1,36 |
| Absorción de agua (%) | 0,17 | 0,06 | 0,14 | 0,08 | 0,15 | 0,15 |
| Inmersión de soldadura 288°C, s | 75 | >120 | >120 | >120 | >120 | >120 |
| Incombustibilidad | V-0 | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |

Tabla 3 La composición de fórmula y datos de propiedad física de los Ejemplos Comparativos 7-8

| | Ejemplo Comparativo 7 | Ejemplo Comparativo 8 |
|---|-----------------------|-----------------------|
| A-1 | 45 | 45 |
| A-2 | --- | --- |
| B-1 | 20 | |
| B-2 | --- | --- |
| C-1 | --- | 25 |
| C-2 | --- | |
| C-3 | --- | |
| D | 10 | 10 |
| E | c.s. | c.s. |
| F | 40 | 40 |
| Temperatura de transición vítrea (DSC) °C | 182 | 171 |
| Constante dieléctrica (1 GHz) | 3,51 | 3,67 |
| Disipación dieléctrica (1 GHz) | 0,0059 | 0,0087 |
| Resistencia al desprendimiento (N/mm) | 1,38 | 1,15 |

| | | |
|---------------------------------|------|------|
| Absorción de agua (%) | 0,17 | 0,06 |
| Inmersión de soldadura 288°C, s | 91 | >120 |
| Incombustibilidad | V-0 | V-1 |

Las propiedades antes mencionadas son probadas por

(a) Temperatura de transición vítrea (T_g): medición por calorimetría de barrido diferencial (DSC) según el procedimiento DSC especificado en IPC-TM-650 2.4.25.

5 (b) Constante dieléctrica y factor de disipación dieléctrica: medición de la constante dieléctrica y el factor de disipación dieléctrica a 1 GHz mediante el procedimiento de resonancia utilizando una línea de cinta según IPC-TM-650 2.5.5.5.

(c) Resistencia al desprendimiento: medición de la resistencia al desprendimiento de la cubierta metálica de acuerdo con las condiciones de prueba de "tensión térmica" en IPC-TM-650 2.4.8.

10 (d) Absorción de agua: medición según IPC-TM-650 2.6.2.1.

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

(f) Incombustibilidad: medición según el procedimiento de combustión vertical UL 94.

15 De acuerdo con los datos de propiedades físicas en las Tablas 1, 2 y 3, el bisfenol que contiene fósforo se usó por separado en los Ejemplos Comparativos 1 y 7 para curar resina epoxi de dicitropentadieno. El laminado resultante tenía una alta T_g y excelente desempeño dieléctrico, resistencia al desprendimiento y propiedad retardadora de llama, alta absorción de agua, pero peor resistencia térmica. Dicitropentadieno novolac se usó por separado en los Ejemplos Comparativos 2 y 8 para curar resina epoxi de dicitropentadieno. El laminado resultante tenía una alta T_g y excelente desempeño dieléctrico y resistencia térmica, pero baja absorción de agua, baja resistencia al desprendimiento y peor retardo de llama. Se usaron bisfenol que contiene fósforo y éster activo en el Ejemplo Comparativo 3 para curar conjuntamente resina epoxi de dicitropentadieno. El laminado resultante tenía una alta T_g, mejor desempeño dieléctrico y alta absorción de agua. Bisfenol que contiene fósforo y novolac lineal se usaron en el Ejemplo Comparativo 4 para curar conjuntamente resina epoxi de dicitropentadieno. Los materiales laminados tenían una alta constante dieléctrica y una alta disipación dieléctrica, por lo que no pueden cumplir los requisitos de los laminados en el desempeño dieléctrico en el campo de alta velocidad termoendurecible. Polifosfonato y dicitropentadieno novolac se usaron en los Ejemplos Comparativos 5 y 6 para curar conjuntamente resina epoxi de dicitropentadieno y resina epoxi de bifenil novolac, respectivamente. El laminado resultante tenía una baja T_g, peor desempeño dieléctrico y alta absorción de agua. Bisfenol que contiene fósforo se usó por separado en el Ejemplo Comparativo 7 para curar resina epoxi de dicitropentadieno. El laminado resultante tenía una alta temperatura de transición vítrea, excelente desempeño dieléctrico y alta absorción de agua, pero peor resistencia térmica. Dicitropentadieno novolac se usó por separado en el Ejemplo Comparativo 8 para curar resina epoxi de dicitropentadieno. El laminado resultante tenía una alta temperatura de transición vítrea, mejor desempeño dieléctrico, baja absorción de agua, mejor resistencia térmica, pero baja resistencia al desprendimiento y peor propiedad retardadora de llama. En los Ejemplos 1-8, la resina epoxi libre de halógenos se usó como la parte principal y se co-curó con bisfenol que contenía fósforo y dicitropentadieno novolac. El laminado resultante tenía una alta temperatura de transición vítrea, excelente desempeño dieléctrico, alta resistencia térmica, baja absorción de agua. El laminado no solo cumple con el retardo a la llama libre de halógenos, sino también logra el grado de UL94 V-0.

40 Como se indicó anteriormente, el laminado para circuito impreso de la presente invención, en comparación con los laminados generales, tiene una temperatura de transición vítrea más alta, más excelentes propiedades dieléctricas, resistencia a la humedad y resistencia térmica y es adecuado para campos de alta frecuencia. Además, el contenido de halógeno puede alcanzar el estándar V-0 en la prueba de incombustibilidad UL94 dentro del alcance de los requisitos estándar libres de halógenos JPCA, y tiene la efectividad de la protección del medio ambiente.

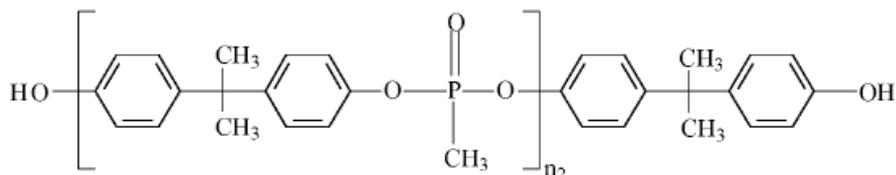
45 El solicitante declara que, la presente invención divulga el procedimiento detallado de la presente invención mediante los ejemplos antes mencionados, pero la presente invención no está limitada por el procedimiento detallado, es decir, no significa que la presente invención no puede cumplirse a menos que el procedimiento detallado mencionado anteriormente sea utilizado.

REIVINDICACIONES

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

- (A) de 30 a 60 partes en peso de una resina epoxi libre de halógenos;
- 5 (B) de 5 a 30 partes en peso de un primer agente de curado de bisfenol que contiene fósforo;
- (C) de 5 a 30 partes en peso de un segundo agente de curado de dicitropentadieno novolac; y
- (D) un retardador de llama que contiene fósforo;

en la que el bisfenol que contiene fósforo tiene la siguiente estructura

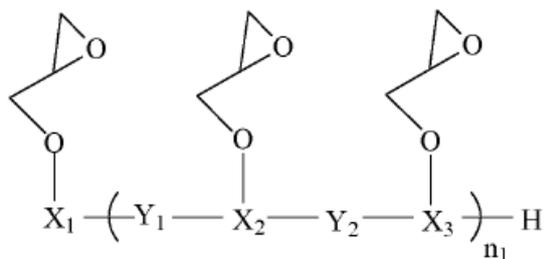


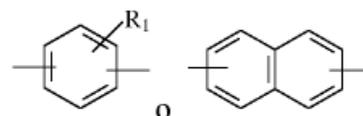
- 10 en la que n_2 es un número entero de 2 a 20, preferentemente un número entero de 3 a 10;

preferentemente, el bisfenol que contiene fósforo tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 6500, preferentemente de 1000 a 4500, más preferentemente de 1000 a 3000.

- 15 2. La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizada porque la resina epoxi libre de halógenos es una seleccionada de o la mezcla de al menos dos seleccionadas de resina epoxi de bisfenol-A, resina epoxi de bisfenol-F, resina epoxi de o-cresol novolac, resina epoxi de bisfenol-A novolac, resina epoxi de trisfenol novolac, resina epoxi de dicitropentadieno novolac, resina epoxi de bifenil novolac, resina epoxi de alquilbenceno novolac y resina epoxi de naftol novolac;

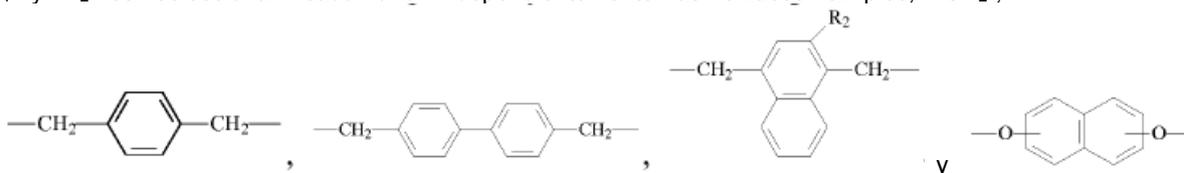
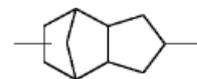
preferentemente, la resina epoxi libre de halógenos se selecciona de la resina epoxi que tiene la siguiente estructura,





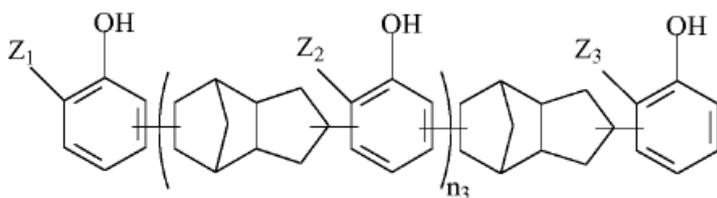
en la que, X_1 , X_2 y X_3 se seleccionan cada uno independientemente de selección de átomo de hidrógeno, alquilo lineal C1-C5 sustituido o no sustituido, y alquilo ramificado C1-C5 sustituido o no sustituido;

Y_1 y Y_2 se seleccionan cada uno independientemente de enlaces simples, $-\text{CH}_2-$,



en la que n_1 es un número entero de 1 a 10, R_2 se selecciona de átomo de hidrógeno; alquilo lineal C1-C5 no sustituido, y alquilo ramificado C1-C5 sustituido o no sustituido.

3. La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el dicitropentadieno novolac tiene la siguiente estructura



en la que Z_1 , Z_2 y Z_3 se seleccionan independientemente de $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ y $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; n_3 es un número entero de 0 a 7.

4. La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de acuerdo a una de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque, en base a 100 partes de peso de la cantidad de adición de la suma de componentes (A), (B) y (C), el componente (D) se añade en una cantidad de 5 a 50 partes en peso, preferentemente de 10 a 30 partes en peso;

preferentemente, el retardador de llama que contiene fósforo es uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de

tri-(2,6-dimetilfenil)-fosfina, 10-(2,5-dihidroilfenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, 2,6-di-(2,6-dimetilfenil)fosfina benceno, 10-fenil-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, compuesto de fenoxifosfaceno, fosfato, polifosfato, polifosfonato y copolímeros de fosfonato-carbonato.

5. La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de acuerdo a una de las reivindicaciones 1-4, caracterizada porque la composición de resina termoendurecible libre de halógenos además comprende (E) un acelerador de curado;

preferentemente, el acelerador de curado es uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de compuestos de imidazol, derivados de compuestos de imidazol, piperidinas, ácido de Lewis y trifenilfosfina;

preferentemente, los compuestos de imidazol son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y 2-undecilimidazol;

preferentemente, las piperidinas son una seleccionada de o la mezcla de al menos dos seleccionadas de 2,3-diamino piperidina, 2,5-diamino piperidina, 2,6-diamino piperidina, 2-amino-3-metil piperidina, 2-amino-4-metil piperidina, 2-amino-3-nitro piperidina, 2-amino-5-nitro piperidina y 2-amino-4,4-dimetil piperidina;

preferentemente, en base a 100 partes de peso de la cantidad de adición de la suma de componentes (A), (B), (C) y (D), el componente (E) se añade en una cantidad de 0,01 a 1 parte en peso, preferentemente de 0,05 a 0,8 parte en peso, más preferentemente de 0,05 a 0,6 parte en peso.

6. La composición de resina termoendurecible libre de halógenos de acuerdo a una de las reivindicaciones 1-5, caracterizada porque la composición de resina termoendurecible libre de halógenos además comprende (F) un

agente de relleno;

preferentemente, el agente de relleno se selecciona de agentes de relleno orgánicos y agentes de relleno inorgánicos, preferentemente de agentes de relleno inorgánicos, más preferentemente agentes de relleno inorgánicos con tratamiento superficial, mucho más preferentemente sílice con tratamiento superficial;

- 5 preferentemente, el agente de tratamiento superficial con tratamiento superficial es uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de un agente de acoplamiento de silano, un oligómero de silicona y un agente de acoplamiento de titanato;

- 10 preferentemente, en base a 100 partes en peso de los agentes de relleno inorgánicos, el agente de tratamiento superficial está en una cantidad de 0,1 a 5,0 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 3,0 partes en peso, más preferentemente de 0,75 a 2,0 partes en peso;

- 15 preferentemente, los agentes de relleno inorgánicos son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de óxidos no metálicos, nitruros metálicos, nitruros no metálicos, hidratos inorgánicos, sales inorgánicas, hidratos metálicos y fósforo inorgánico, más preferiblemente son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados 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;

preferentemente, los agentes de relleno orgánicos son uno seleccionado de o la mezcla de al menos dos seleccionados de politetrafluoroetileno en polvo, sulfuro de polifenileno en polvo y sulfona de poliéter en polvo;

- 20 preferentemente, los agentes de relleno tienen un diámetro de partícula medio de 0,01 a 50 μm , preferentemente de 0,01 a 20 μm , más preferentemente de 0,1 a 10 μm ;

preferentemente, en base a 100 partes de peso de la cantidad de adición de la suma de componentes (A), (B), (C) y (D), el componente (F) se añade en una cantidad de 5 a 300 partes en peso, preferentemente de 5 a 200 partes en peso, más preferentemente de 5 a 150 partes en peso.

- 25 7. Un preimpregnado que comprende un material de refuerzo y una composición de resina termoendurecible libre de halógenos de acuerdo a una de las reivindicaciones 1-6 que está unida al mismo después de la impregnación y secado.

8. Un laminado que comprende al menos un preimpregnado de acuerdo a la reivindicación 7.

9. Una placa de circuitos de alta frecuencia libre de halógenos, que comprende al menos un preimpregnado de acuerdo a la reivindicación 7 y láminas de metal recubiertas en uno o dos lados del preimpregnado laminado.