

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 462**

51 Int. Cl.:

C08L 71/12 (2006.01) **C08K 3/36** (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B32B 15/20 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 5/5425 (2006.01)

C08K 5/5435 (2006.01)

C08K 5/3417 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013 E 13159035 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2695916**

54 Título: **Composición de resina de éter de polifenileno, y un material preimpregnado y un laminado revestido de cobre fabricados a partir de ella**

30 Prioridad:

09.08.2012 CN 201210282796

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

02.07.2019

73 Titular/es:

**SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD. (100.0%)
5 Industry West Road Northern Industrial Park
Songshan Lake Sci. & Tech. Industry Park
523000 Dongguan City Guangdong, CN**

72 Inventor/es:

ZENG, XIANPING

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 462 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 de éter de polifenileno, y un material preimpregnado y un laminado revestido de cobre fabricados a partir de ella

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de resina, en particular a una composición de resina de éter de polifenileno, y un material preimpregnado y un laminado revestido de cobre fabricados a partir de ella.

Antecedentes de la invención

En los últimos años, con ordenadores y equipos de comunicación de información que se desarrollan hacia un alto rendimiento, alta función y conexión en red, para transmitir y procesar información de gran capacidad a alta velocidad, las señales de operación tienden a ser de alta frecuencia. Por lo tanto, se debe mejorar el material para los sustratos de circuitos, y se ha desarrollado rápidamente, de manera particular en aquellos dispositivos electrónicos que utilizan redes de banda ancha, tales como dispositivos de comunicación móvil.

Entre los materiales convencionales utilizados para un sustrato de circuito impreso, se utilizan ampliamente las resinas epoxi con excelentes características de adhesión. Sin embargo, un sustrato de circuito de resina epoxi generalmente tiene una constante dieléctrica relativamente alta y una tangente de pérdida dieléctrica (la constante dieléctrica es mayor de 4, y la tangente de pérdida dieléctrica es de alrededor de 0,02), y características de alta frecuencia inadecuadas, que dan como resultado un fallo en el cumplimiento del requisito de señales de alta frecuencia. Por lo tanto, se requiere desarrollar resinas con excelentes propiedades dieléctricas, es decir, resinas que tengan una baja constante dieléctrica y tangente de pérdida dieléctrica. Durante mucho tiempo, los expertos en el campo han estudiado los ésteres de cianato termoestables, resinas de bismaleimida, resinas de hidrocarburos, etc., que tienen excelentes propiedades dieléctricas. Además, las resinas de éter de polifenileno, debido a que tienen buenas propiedades dieléctricas y resistencia al calor, también se han estudiado por muchos expertos como materiales de alta frecuencia y alta velocidad, pero sus aplicaciones están muy limitadas debido a su alto punto de fusión y escasa fluidez y los materiales preimpregnados fabricados de las mismas tienen una alta viscosidad de fusión, que no puede cumplir los requisitos del proceso de producción de placas de circuitos impresos multicapa. Al reducir el peso molecular de las resinas de éter de polifenileno, la temperatura de fusión puede disminuirse de manera efectiva y la fluidez se puede mejorar de manera efectiva, pero la resistencia al calor también se ve afectada.

La solicitud de patente china No. CN1745142A describe una composición de resina de éter de polifenileno que comprende una resina de éter de polifenileno que contiene vinilfenilo y metavinilfenilo en sus grupos terminales como la resina matriz, triálil éster del ácido isocianúrico como el agente de reticulación, y si es necesario, también comprende una carga inorgánica y un retardante de llama. Y, se preparan un material preimpregnado y un laminado que tienen excelentes propiedades dieléctricas y una temperatura de transición vítrea comparativamente alta mediante la impregnación de una tela de fibra de vidrio tipo NE en la composición de resina de éter de polifenileno. Sin embargo, debido a que la composición de éter de polifenileno utiliza triálil éster del ácido isocianúrico como el agente de reticulación que tiene un peso molecular comparativamente bajo y se volatiliza con facilidad en el proceso de fabricación de materiales preimpregnados, no es bueno para la fabricación estable de materiales preimpregnados y laminados. En la solicitud de patente, se menciona que además del PPE, si es necesario se pueden utilizar resinas de olefinas como compatibilizador para mejorar la resistencia al calor, la adhesividad y la estabilidad dimensional, pero no se mencionan los estudios sobre diversas propiedades de la resina curada.

La solicitud de patente de E.E.U.U. No. US2009/0247032 describe una composición de resina que comprende una resina de éter de polifenileno que tiene bifuncionalidad de vinilo como la resina matriz, éter de cianato con estructura de anillo de naftaleno, resina de cianato tipo bisfenol A, retardante de llama bromado y una carga inorgánica. La composición de resina tiene una fluidez extremadamente buena y buenas propiedades dieléctricas, junto con resistencia al desprendimiento, resistencia a la humedad y retardante de llama extremadamente buenos.

La solicitud de patente PCT No. WO2006/023371A1 describe una composición que comprende una resina de éter de polifenileno bifuncionalizada y un monómero de olefina insaturada, que puede mejorar la fluidez y el rendimiento después del curado de la resina de éter de polifenileno, pero en la patente, las ventajas de rendimiento no se señalan para el uso de resina de éter de polifenileno bifuncionalizada en el campo de los laminados, y el monómero de olefina no saturado utilizado es un compuesto con un peso molecular bajo que también se volatiliza fácilmente a alta temperatura ocasionando una deficiente capacidad de procesamiento.

El documento US2007/129502 A describe una composición de resina curable que incluye un componente (A) que es un oligómero de éter de polifenileno que tiene un peso molecular promedio en número de 700 a 4.000 y que tiene un grupo vinilo en ambos extremos y un componente (B) que es un copolímero vinilaromático polifuncional soluble en disolvente

que tiene unidades estructurales derivadas de monómeros incluyendo un compuesto divinilaromático (a) y un compuesto etilvinilaromático (b) y en el que el contenido de las unidades repetidas derivadas del compuesto divinilaromático (a) es 20% molar o mayor, la relación de la cantidad (% en peso) del componente (A) con respecto al (% en peso) del componente (B) siendo (20 a 98):(2 a 80). Esta solicitud no se relaciona con la fluidez y volatilidad de una composición de resina y no menciona cómo mejorar la Tg.

5 El documento US6306963 B describe un laminado que comprende un producto de reticulación de: a) uno o más monómeros aromáticos etilénicamente no saturados, con retardante de llama al que contribuye de manera opcional un monómero halogenado, b) un copolímero de polibutadieno o de butadieno-estireno terminado en vinilo, que contiene ya sea un grupo uretano o éster, y c) una resina de éter de polifenileno químicamente modificada, preferiblemente una resina de éter de polifenileno químicamente modificada de bajo peso molecular.

10 En resumen, la funcionalización del éter de polifenileno con un bajo peso molecular es una solución al problema de la reducción de la resistencia al calor ocasionada por la reducción del peso molecular del éter de polifenileno. Sin embargo, si bien se aplica específicamente al campo de los laminados, aún es necesario estudiar más a fondo cómo seleccionar el agente de reticulación adecuado y mostrar las ventajas de rendimiento de la resina de éter de polifenileno funcionalizada.

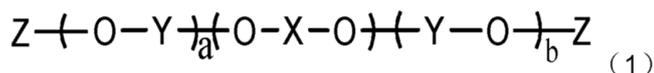
Sumario de la invención

15 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina de éter de polifenileno que sea una composición de resina de éter de polifenileno funcionalizada con un bajo peso molecular, que tenga una buena capacidad de procesamiento y mantenga las buenas propiedades dieléctricas y la resistencia al calor de la resina de éter de polifenileno.

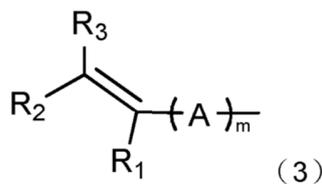
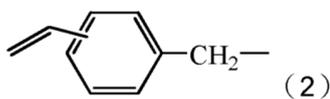
20 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material preimpregnado y un laminado revestido de cobre fabricado a partir de la composición de resina de éter de polifenileno mencionada anteriormente, que tiene buenas propiedades dieléctricas y resistencia térmica.

25 Para lograr los objetivos mencionados anteriormente, la presente invención proporciona una composición de resina de éter de polifenileno, que comprende: (A) resina de éter de polifenileno funcionalizada, (B) agente de reticulación, y (C) iniciador; el componente (A) resina de éter de polifenileno funcionalizada es una resina de éter de polifenileno que tiene un peso molecular promedio en número de 500-5.000 y dobles enlaces insaturados en la parte terminal de la molécula; el componente (B) agente de reticulación es una resina de olefina con un peso molecular promedio en número de 500-10.000, que contiene una estructura de estireno y una estructura de butadieno de adición 1,2, en donde el contenido de la estructura de estireno en la molécula de la resina de olefina del componente (B) es de 10-50% en peso, y el contenido de la estructura de butadieno de adición 1,2 en la molécula de la resina de olefina del componente (B) no es menor que 30% en peso.

30 La fórmula estructural del componente (A) resina de éter de polifenileno funcionalizada es como se muestra en la siguiente fórmula (1):

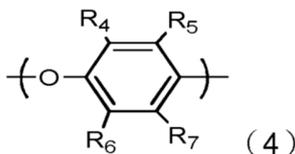


35 en donde, a y b representan respectivamente un número entero de 1-30, y Z representa una estructura definida por la fórmula (2) o (3):



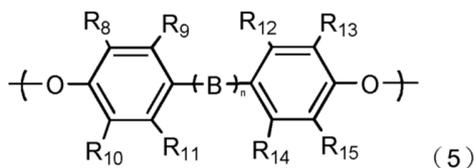
en donde A representa arileno, carbonilo o alquileo con el número de átomos de carbono siendo 1-10, m representa un número entero de 0-10 y R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H o alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 10;

5 -(O-Y)- en la fórmula (1) es una estructura definida por la fórmula (4):

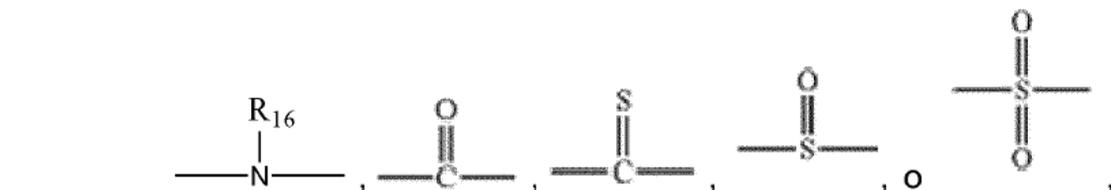


en donde en la fórmula (4), R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, un alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo;

10 -(O-X-O)- en la fórmula (1) es una estructura definida por la fórmula (5):



en donde en la fórmula (5), R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, un alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; B representa alquileo con el número de átomos de carbono no mayor a 20, -O-



n representa 0 o 1; R₁₆ representa un átomo de H, o alquilo con el número de átomos de carbono siendo 1-10,

la resina de olefina es una o una mezcla de más seleccionadas entre copolímero de butadieno-estireno, copolímero de estireno-isopreno, y terpolímero de butadieno-estireno-divinilbenceno

20 en donde la cantidad en uso del componente (A) de la resina de éter de polifenileno funcionalizada es de 20-90% en peso de la cantidad total del componente (A) y del componente (B), y la cantidad en uso del componente (B) agente de reticulación es de 10-80% en peso de la cantidad total del componente (A) y del componente (B); tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del iniciador del componente (C) es de 1-5 partes en peso.

25 En una realización de la composición de resina de éter de polifenileno, el contenido de butadienilo de adición 1,2 en la molécula de la resina de olefina del componente (B) no es menor de 70% en peso.

30 La composición de resina de éter de polifenileno también puede comprender un agente de acoplamiento de silano y un retardante de llama, y tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del agente de acoplamiento de silano es de 0,1-10 partes en peso; el retardante de llama es un retardante de llama que contiene bromo o un retardante de llama libre de halógeno; el retardante de llama libre de halógeno es uno o más de retardante de llama que contiene fósforo, retardante de llama que contiene nitrógeno y retardante de llama que contiene silicio.

35 La temperatura de vida media t_{1/2} del iniciador puede ser no inferior a 130°C; el iniciador es un iniciador radical, que es uno o más seleccionados del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, benzoato de terc butilperoxi, 2,5-bis (2 etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de bis 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-dimetil-

2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, terc-butilperoxi carbonato de 2-etilhexilo, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, 4,4-bis(terc-butildioxi) valerato de butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi) -3,3,5-trimetilciclohexano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4 trioxígeno heterociclo metil heptano, peróxido de di-t-butilo y peróxido de terc-butil cumilo.

5 La composición de resina de éter de polifenileno también puede comprender retardante de llama, que es un retardante de llama que contiene bromo o retardante de llama libre de halógeno; el retardante de llama libre de halógeno puede ser uno o más de retardante de llama que contiene fósforo, retardante de llama que contiene nitrógeno y retardante de llama que contiene silicio.

10 La composición de resina de éter de polifenileno también puede comprender una carga orgánica o una carga inorgánica; la carga inorgánica es una o más seleccionada del grupo que consiste en sílice natural, sílice fundida, sílice esférica, sílice hueca, polvo de vidrio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, hidróxido de aluminio, dióxido de titanio, titanato de estroncio, titanato de bario, alúmina, sulfato de bario, talco en polvo, silicato de calcio, carbonato de calcio y mica; la carga orgánica es una o más seleccionadas entre polvo de politetrafluoroetileno, polvo de sulfuro de polifenileno y polvo de poli(éter sulfonas).

15 Además, la presente invención proporciona un material preimpregnado fabricado de la composición de resina de éter de polifenileno mencionada anteriormente. El material preimpregnado comprende un material de sustrato, y la composición de resina de éter de polifenileno que se adhiere al material de sustrato después de que el material de sustrato se sumerge en la composición de resina de éter de polifenileno y luego se seca.

20 En una realización, el material de sustrato es tela tejida o tela no tejida hecha de fibra orgánica, fibra de carbono o fibra de vidrio; para tela tejida o tela no tejida hecha de fibra de vidrio, SiO₂ comprende 50-80% en peso, CaO comprende 0-30% en peso, Al₂O₃ comprende 0-20% en peso, B₂O₃ comprende 5-25% en peso y MgO comprende 0-5% en peso, del constituyente principal de la tela tejida o tela no tejida.

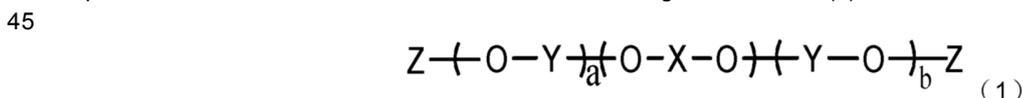
25 Además, la presente invención también proporciona un laminado revestido de cobre fabricado a partir de la composición de resina de éter de polifenileno mencionada anteriormente, que comprende una pluralidad de materiales preimpregnados laminados y lámina de cobre revestida a un lado o a ambos lados de los materiales preimpregnados laminados, y los materiales preimpregnados se fabrican de la composición de resina de éter de polifenileno.

30 En una realización, la lámina de cobre es una lámina de cobre electrolítico o lámina de cobre enrollada, cuya rugosidad superficial es inferior a 5 μm; la lámina de cobre se procesa químicamente con un agente de acoplamiento de silano que es uno o una mezcla de más seleccionados entre agente de acoplamiento de silano del grupo epoxi, el agente de acoplamiento de etenil silano y el agente de acoplamiento de silano del grupo acrilato.

35 La composición de resina de éter de polifenileno de la presente invención es una composición de resina de éter de polifenileno funcionalizada con un bajo peso molecular, que tiene buena capacidad de procesamiento y mantiene las buenas propiedades dieléctricas y la resistencia al calor de la resina de éter de polifenileno. El material preimpregnado y el laminado revestido de cobre fabricado de la composición de resina de éter de polifenileno tienen buenas propiedades dieléctricas y resistencia al calor. En comparación con un sustrato de lámina de cobre ordinario, el laminado revestido de cobre fabricado de la composición de resina de éter de polifenileno de la presente invención tiene más propiedades dieléctricas excelentes, concretamente, menor constante dieléctrica y tangente de pérdida dieléctrica, y tiene buena resistencia al calor y resistencia a la humedad, que es apta para la aplicación en el campo de las placas de circuitos impresos de alta frecuencia y alta velocidad, y es apta para el proceso de placas de circuitos impresos de múltiples capas.

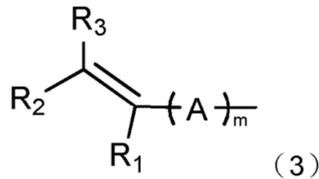
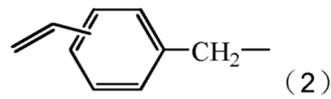
40 Descripción de la realización preferida

La composición de resina de éter de polifenileno de la presente invención comprende: (A) resina de éter de polifenileno funcionalizada, (B) agente de reticulación y (C) iniciador. En donde, el componente (A) resina de éter de polifenileno funcionalizado es una resina de éter de polifenileno con un peso molecular promedio en número de 500-5.000 y dobles enlaces insaturados en la parte terminal de la molécula; la fórmula estructural del componente (A) resina de éter de polifenileno funcionalizada es como se muestra en la siguiente fórmula (1):



en donde en la fórmula (1), a y b representan respectivamente un número entero de 1-30, Z representa una estructura definida por la fórmula (2) o (3), -(O-Y)- es una estructura definida por la fórmula (4), y -(O-X-O)- es una estructura definida por la fórmula (5).

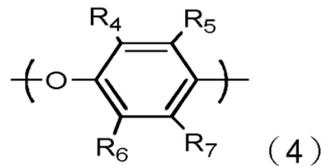
50 Las fórmulas (2) y (3) se muestran a continuación:



en donde en la fórmula (3), A representa arileno, carbonilo o alquileo con el número de átomos de carbono siendo 1-10, m representa un número entero de 0-10, y R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H o alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 10.

La fórmula (4) se muestra como sigue:

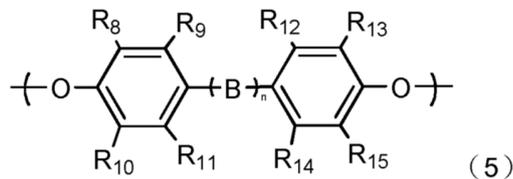
5



en donde en la fórmula (4), R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, un alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo.

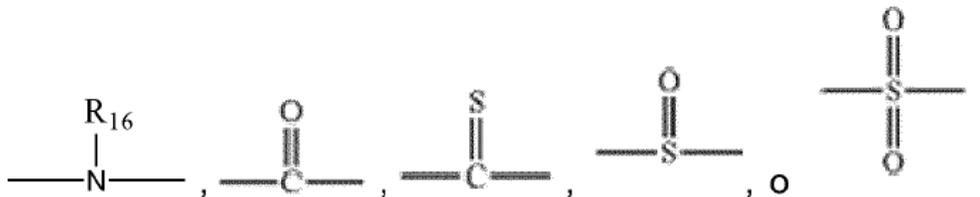
La fórmula (5) se muestra como sigue:

10



en donde en la fórmula (5), R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, un alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; B representa alquileo con el número de átomos de carbono no mayor a 20, -O-

15



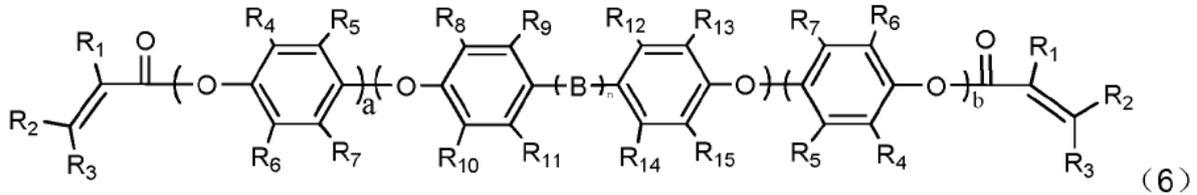
n representa 0 o 1; R₁₆ representa un átomo de H, o alquilo con el número de átomos de carbono siendo 1-10.

La resina de olefina de la presente invención es una o una mezcla de más seleccionadas entre copolímero de butadieno-estireno, copolímero de estireno-isopreno, y terpolímero de butadieno-estireno-divinil benceno y la cantidad en uso del componente (A) resina de éter de polifenileno funcionalizado es de 20-90% en peso de la cantidad total del componente (A) y del componente (B), y la cantidad en uso del componente (B) agente de reticulación es de 10-80% en peso de la cantidad total del componente (A) y del componente (B); tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del componente (C) iniciador es de 1-5 partes en peso.

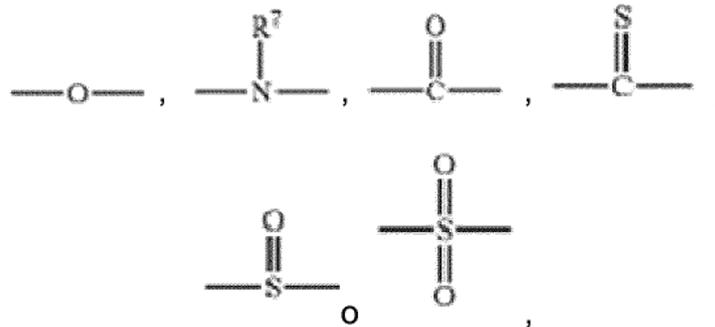
20

25

En términos concretos, la resina de éter de polifenileno funcionalizada puede ser como se muestra en la siguiente fórmula estructural (6) y fórmula estructural (7):

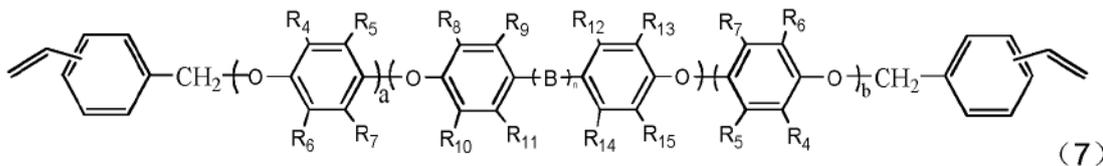


5 En la fórmula (6), R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H o alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 10; R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8 o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; a y b representan respectivamente un número entero de 1-30; B representa alquileno con el número de átomos de carbono no mayor a 20,



10

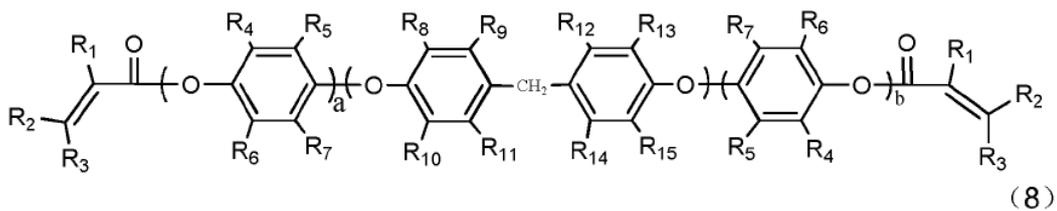
y n representa 0 o 1.



15

En la fórmula (7), R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8 o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; a y b representan respectivamente un número entero de 1-30; B representa alquileno con el número de átomos de carbono no mayor a 20.

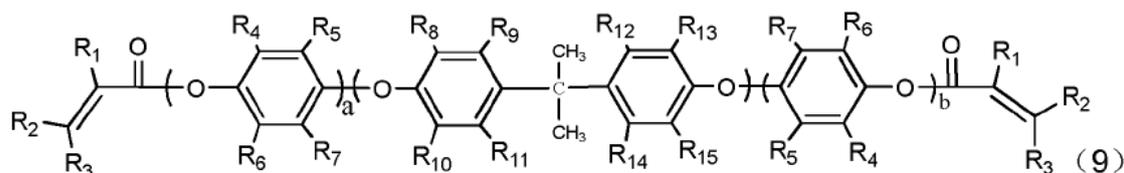
Además, la resina de éter de polifenileno funcionalizada también puede ser como se muestra en la siguiente fórmula estructural (8) a la fórmula estructural (12):



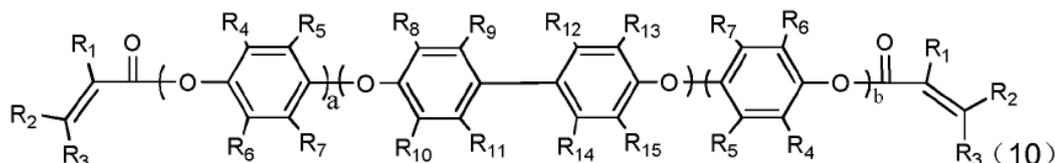
20

25

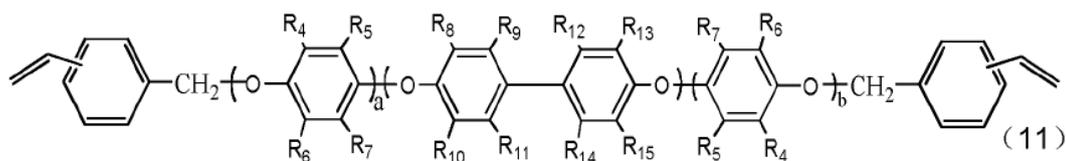
En la fórmula (8), R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H o alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 10; R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con un número de átomos de carbono no mayor a 8 o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; a y b representan respectivamente un número entero de 1-30.



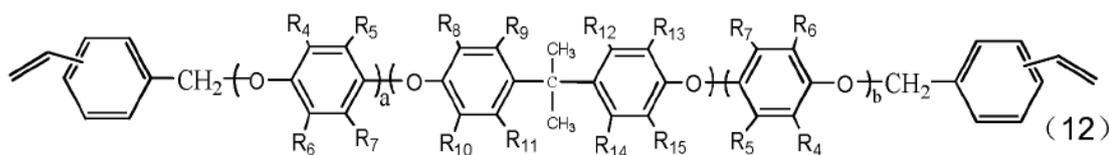
En la fórmula (9), R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H o alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 10; R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con un número de átomos de carbono no mayor a 8 o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; a y b representan respectivamente un número entero de 1-30.



En la fórmula (10), R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H o alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 10; R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; a y b representan respectivamente un número entero de 1-30.



En la fórmula (11), R₄ y R₆ son iguales o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; a y b representan respectivamente un número entero de 1-30.



En la fórmula (12), R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H, un átomo de halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; a y b representan respectivamente un número entero de 1-30.

5 El peso molecular promedio en número de la resina de éter de polifenileno funcionalizado es 500-5.000, se prefiere que sea 500-3.000, y se prefiere más que sea 800-2.500. Cuando se utiliza una resina de éter de polifenileno funcionalizada con un peso molecular promedio en número mayor a 5.000, la solubilidad durante el procesamiento empeorará, ocasionando que la tecnología del proceso de laminado convencional no sea apta para el proceso de pegado-encolado, por lo tanto, es necesario calentarla, lo que creará dificultades técnicas durante el procesamiento de un laminado revestido de cobre: la operación es peligrosa y la fluidez se reducirá, lo que dificultará el procesamiento de una PCB de múltiples capas. Cuando se utiliza una resina de éter de polifenileno funcionalizada con el peso molecular promedio en número inferior a 500, la resistencia al calor y las propiedades dieléctricas disminuirán, lo que es malo para obtener una composición de resina y un material laminado con alta resistencia al calor, y mientras tanto las propiedades dieléctricas también se reducirán.

10 Mientras se mezcla con un agente de reticulación, una resina de éter de polifenileno funcionalizada con un peso molecular promedio en número comparativamente pequeño mejorará la compatibilidad entre la resina de éter de polifenileno funcionalizada y el agente de reticulación, es decir, cuanto menor sea el peso molecular promedio en número, mejor es la compatibilidad entre los componentes mezclados, y mejor es la estabilidad al almacenamiento. Además, un peso molecular promedio en número comparativamente pequeño puede proporcionar una mejor fluidez, lo que es bueno para proporcionar mejores propiedades de pegado-carga durante la fabricación de las PCBs de múltiples capas. La cantidad en uso del componente (A) resina de éter de polifenileno funcionalizada comprende 20-90% en peso de la cantidad total del componente (A) y del componente (B).

15 El agente de reticulación es resina de olefina con un peso molecular promedio en número de 500-10.000, cuya estructura de estireno comprende 10-50% en peso, y de la cual la molécula comprende una estructura de butadieno de adición 1,2. El agente de reticulación puede reaccionar con el grupo terminal de la resina de éter de polifenileno funcionalizada mediante una reacción de copolimerización, para formar una red reticulada y proporcionar buenas propiedades dieléctricas. Los segmentos de estireno contenidos en la estructura de resina de olefina pueden hacer que el agente de reticulación tenga una excelente compatibilidad con la resina de éter de polifenileno funcionalizada; cuando la relación de peso de la estructura de estireno es menor a 10%, la compatibilidad entre la resina de éter de polifenileno funcionalizada y el agente de reticulación es deficiente, por lo que es incapaz de formar una solución uniforme estable, y se presentará fácilmente la separación de fases en la solución de pegado durante el almacenamiento; cuando la relación de peso de la estructura de estireno es mayor al 50%, la relación en peso de la estructura de la unidad de butadieno es demasiado pequeña, y los dobles enlaces insaturados tampoco se proporcionan lo suficiente para proporcionar un buen efecto de reticulación, lo que ocasiona que disminuya la resistencia al calor del sistema de curado, además, la estructura de estireno es excesiva, lo que aumenta la fragilidad del sistema de curado haciendo que la capacidad de procesamiento sea deficiente. La cantidad en uso del componente (B) agente de reticulación comprende 10-80% en peso de la cantidad total del componente (A) y del componente (B).

20 Además, la presente invención utiliza resina de olefina de molécula grande como el componente (B) agente de reticulación, cuyo contenido de estructura del butadieno de adición 1,2 en la molécula no es menor al 20% en peso, y se prefiere que no sea menor al 30% en peso; la resina de olefina, a través de los dobles enlaces insaturados del butadienilo de adición 1,2 en la molécula de la misma, puede realizar reticulación y curado con la resina de éter de polifenileno funcionalizada adecuadamente para formar una red tridimensional, mejorando así eficazmente la resistencia al calor de los materiales laminados finales. Además, se prefiere que el contenido de butadienilo de adición 1,2 en la molécula de la resina de olefina no sea menor al 50% en peso, y se prefiere más que no sea inferior al 70% en peso. Cuando el contenido de butadienilo de adición 1,2 en la molécula es menor al 20% en peso, no se proporcionan suficientes enlaces dobles insaturados a la reacción de reticulación, por lo que la resistencia al calor del producto curado es pobre. La resina de olefina puede ser una o una mezcla de más seleccionadas entre copolímero de butadieno-estireno, copolímero de estireno-isopreno y terpolímero de butadieno-estireno-divinil benceno. Los productos comerciales opcionales son tales como R100, R181, R184, R104, R250 y R257 proporcionados por SARTOMER Company, pero la resina de olefina no se limita a los productos mencionados anteriormente.

25 El objetivo del componente (C) iniciador en la composición de la resina de éter de polifenileno de la presente invención es mejorar el efecto de la reticulación y el curado. Aunque la resina de éter de polifenileno funcionalizada y el agente de reticulación se pueden curar a alta temperatura mediante calentamiento, la condición tecnológica en la aplicación de laminado no puede cumplir con el requisito de alta temperatura, lo que aumenta la dificultad de procesamiento, por otra parte, es perjudicial para la eficiencia y aumentará el coste de producción. Por lo tanto, la adición del iniciador resulta más útil. Tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del componente (C) iniciador es de 1-5 partes en peso.

30 En una realización, la temperatura de vida media $t_{1/2}$ del componente (C) iniciador no es menor a 130°C; en la presente invención, el iniciador es un iniciador radical, cuya temperatura de vida media $t_{1/2}$ está entre 120°C y 200°C, para mejorar las propiedades, tales como la resistencia al calor, de la composición de resina de éter de polifenileno, y para aumentar la eficiencia de curado. El iniciador radical, tal como iniciador de radical peróxido, puede ser uno o más seleccionados del

grupo que consiste en peróxido de dicumilo, benzoato de terc butilperoxi, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de bis 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2-
5 etilhexil carbonato de terc butilperoxi, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, 4,4-bis(terc-butildioxi)valerato de butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxígeno heterociclo, metil heptano, peróxido de di-t-butilo y peróxido de terc-butil-cumilo. En los iniciadores mencionados anteriormente, se prefiere el peróxido de dicumilo, ya que el peróxido de dicumilo tiene una temperatura de vida media y una temperatura de reacción iniciales comparativamente altas, lo que no iniciará excesivamente la reacción de curado cuando el curado no sea necesario o esté en proceso de semicurado, y también no disminuirá la estabilidad de almacenamiento de la resina de éter de polifenileno.

La presente invención, según se requiera, también puede comprender un retardante de llama, que proporcionará a la resina curada un retardante de llama para cumplir con el estándar de UL94V-0. El retardante de llama agregado, según se requiera, no es particularmente restrictivo, lo cual es comparativamente bueno si no afecta las propiedades dieléctricas. El retardante de llama puede ser un retardante de llama que contiene bromo o un retardante de llama libre de halógeno; el retardante de llama libre de halógeno puede ser uno o más seleccionados entre retardante de llama que contiene fósforo, retardante de llama que contiene nitrógeno y retardante de llama que contiene silicio. El retardante de llama que contiene bromo puede ser éter de decabromodifenilo, decabromodifeniletano, estireno bromado, etilenbis(tetrabromoftalimida) o policarbonato bromado; el retardante de llama libre de halógeno puede ser tris(2,6-dimetilfenil) fosfina, 10-(2,5-dihidroxifenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, 2,6-(2,6-dimetilfenil) fosfino fenilo, 10-fenil-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, compuesto de fenoxi fosfazeno, éster de fosfato o éster de polifosfato. Opcionalmente, el retardante de llama puede ser de materiales comerciales; el retardante de llama que contiene bromo se puede seleccionar de BT-93, BT-93W, HP-8010 y HP-3010; el retardante de llama libre de halógeno se puede seleccionar de SP-100, PX-200, PX-202, FR-700, OP-930, OP-935 y FP-2200; pero, el retardante de llama no se limita a los tipos mencionados anteriormente. La cantidad en uso del retardante de llama no es particularmente restrictiva, la cual puede determinarse de acuerdo con el cumplimiento del requisito de que la resina curada puede alcanzar el nivel de UL 94 V-0. Considerando que no se sacrifica la resistencia al calor, las propiedades dieléctricas y la propiedad higroscópica de la resina curada, tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del retardante de llama es 5-80 partes en peso, prefiriendo que sea 10-60 partes en peso, y más preferible que sea 15-40 partes en peso. Cuando la cantidad añadida del retardante de llama no es suficiente, no se puede lograr un buen efecto retardante de llama; cuando la cantidad añadida del retardante de llama es mayor a 80 partes en peso, el sistema de la composición de resina de éter de polifenileno tendrá un riesgo de reducción de la resistencia al calor, aumento de las propiedades higroscópicas y deterioro de las propiedades dieléctricas.

La presente invención puede comprender además una carga orgánica o una carga inorgánica según se requiera. La carga que se puede agregar según sea necesario, no es particularmente restrictiva; la carga inorgánica puede ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en sílice natural, sílice fundida, sílice esférica, sílice hueca, polvo de vidrio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, hidróxido de aluminio, dióxido de titanio, titanato de estroncio, titanato de bario, alúmina, sulfato de bario, talco en polvo, silicato de calcio, carbonato de calcio y mica; la carga orgánica puede ser una o más seleccionadas entre polvo de politetrafluoroetileno, sulfuro de polifenileno y polvo de poli(éter sulfonas). Además, la forma, el diámetro de la partícula, etc. de la carga inorgánica no es particularmente restrictivo. El diámetro de partícula por lo general es 0,01-50 μm , se prefiere que sea 0,01-20 μm , y se prefiere más que sea 0,01-10 μm ; la carga inorgánica en ese intervalo de diámetro de partícula se dispersa con más facilidad en la solución de resina. Además, la cantidad en uso de la carga no es particularmente restrictiva; tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso de la carga es 5-300 partes en peso, prefiriendo que sea 5-200 partes en peso, y se prefiere más que sea 5-150 partes en peso.

Además, según se requiera, la presente invención también puede comprender un agente de acoplamiento, cuyos tipos no son particularmente restrictivos. El agente de acoplamiento puede reducir aún más la tensión superficial de la resina curada, reduciendo así su viscosidad y mejorando la fluidez de la composición de resina. Particularmente según la condición de la carga que se agrega, la adición del agente de acoplamiento puede mejorar eficazmente la fuerza de unión entre la resina y la carga, y eliminar la interfaz entre ellos, lo que disminuye aún más la propiedad higroscópica de la resina curada. El agente de acoplamiento puede ser silano, prepolímero de silano o titanato; el agente de acoplamiento de silano puede ser un agente de acoplamiento silano del grupo epoxi, agente de acoplamiento de amino silano, agente de acoplamiento silano del grupo de fenilamino, agente de acoplamiento de etenil silano, agente de acoplamiento silano del grupo de isocianato, agente de acoplamiento silano de propenilo, agente de acoplamiento de isobutenil silano, agente de acoplamiento de estiril silano, agente de acoplamiento de ureido silano, agente de acoplamiento de cloropropil silano, agente de acoplamiento de sulfidril silano, agente de acoplamiento de silano del grupo de vulcanización, etc. Además, la cantidad en uso del agente de acoplamiento no es particularmente restrictiva. Tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del agente de acoplamiento es 0,1-10 partes en peso, se prefiere que sea 0,5-8 partes en peso, y se prefiere más que sea 1-5 partes en peso.

La composición de resina de éter de polifenileno de la presente invención se puede utilizar para preparar materiales preimpregnados saturando un material de sustrato con el mismo. Un material preimpregnado fabricado de la composición

de resina de éter de polifenileno de la presente invención comprende un material de sustrato, y la composición de resina de éter de polifenileno que se adhiere al material de sustrato después de que el material de sustrato se sumerge en la composición de resina de éter de polifenileno y luego se seca. En el proceso de fabricación de materiales preimpregnados, en primer lugar la resina de éter de polifenileno funcionalizada, el agente de reticulación, el iniciador y otros componentes (si es necesario) se disuelven en uno o más disolventes orgánicos para preparar una solución de pegado uniforme. El disolvente orgánico no es particularmente restrictivo, solo si pudiera disolver los componentes ya mencionados y no afectara a su reactividad; los disolventes adecuados incluyen: cetonas, tales como metil etil cetona, acetona; éteres, tales como propilenglicol monometil éter, dibutil éter; ésteres, tales como acetato de etilo; compuestos aromáticos, tales como tolueno, xileno; hidrocarburos halogenados, como el tricloroetano. Cada disolvente se puede utilizar solo o en combinación con otro disolvente. La concentración de materia sólida de resina en la solución de pegado puede variarse de manera adecuada según la categoría del material de sustrato saturado con la solución de pegado y su tecnología, por ejemplo, una concentración adecuada de materia sólida de resina en la solución de pegado es 30-80%. Se usa la solución de pegado preparada anteriormente para saturar un material de sustrato, luego se calienta y se seca el material de sustrato para eliminar el disolvente orgánico y se cura parcialmente la composición de resina en el material de sustrato, obteniendo así el material preimpregnado. Toda la tela tejida o tela no tejida fabricada de cualquier fibra orgánica bien conocida, fibra de carbono o fibra de vidrio se puede utilizar como material de sustrato para los materiales preimpregnados. La fibra orgánica incluye fibra de aramida, como la fibra Kevlar proporcionada por Dupont Corporation; la tela tejida o no tejida fabricada de fibra de vidrio no es particularmente restrictiva, en donde, SiO₂ comprende 50-80% en peso, CaO comprende 0-30% en peso, Al₂O₃ comprende 0-20% en peso, B₂O₃ comprende 5-25% en peso y MgO comprende 0-5% en peso del constituyente principal del mismo, pero la tela tejida o tela no tejida no está limitada a los componentes mencionados con anterioridad. Se prefiere que el material del sustrato sea un paño de fibra de vidrio grado E electrónico, un paño de fibra de vidrio tipo NE, un paño de fibra de vidrio tipo D o un paño de fibra de vidrio tipo S, y es más preferible que sea un paño de fibra de vidrio tipo NE. El grosor del paño de fibra de vidrio que se va a utilizar tampoco es particularmente restrictivo.

Se prefiere que el contenido de la resina utilizada para saturar el mencionado material de sustrato haga que la resina en el material preimpregnado comprenda 30% en peso o más del material preimpregnado. Debido a que la constante dieléctrica del material del sustrato es generalmente mayor a la de la composición de resina, el contenido de la composición de resina en el material preimpregnado es preferiblemente mayor al contenido mencionado, a fin de reducir la constante dieléctrica del laminado fabricado del preimpregnado. Por ejemplo, si un laminado se fabrica de materiales preimpregnados de los cuales el componente de resina comprende 40% en peso, la constante dieléctrica es 3,5; y si un laminado se fabrica de materiales preimpregnados de los cuales el componente de resina comprende 50% en peso o más, la constante dieléctrica es 3,2 o menos. Además, los materiales preimpregnados mencionados anteriormente se cuecen a la temperatura de 80-170°C durante 2-15 minutos, pero la condición no se limita a eso.

En la presente invención, un laminado revestido de cobre fabricado a partir de los materiales preimpregnados citados comprende: una pluralidad de materiales preimpregnados laminados y láminas de cobre revestidas en un lado o en ambos lados de los materiales preimpregnados laminados. Concretamente, se superponen mutuamente uno o más materiales preimpregnados de la presente invención, se recubre la lámina de cobre en un lado o en ambos lados de los materiales preimpregnados mutuamente superpuestos, luego se prepara un laminado mediante prensado por calor, y finalmente se graba la lámina de cobre en la superficie del laminado para formar un diagrama de circuito según sea necesario, obteniendo así una PCB. Además, se puede preparar una PCB multicapa mediante el siguiente método y pasos: utilizar una PCB como la PCB de capa interna, procese un tratamiento de la superficie de la lámina de cobre en la PCB de la capa interna, luego según sea necesario en una secuencia determinada y mediante prensado por calor laminar de materiales preimpregnados de la presente invención y la PCB de capa interna antes mencionada después del tratamiento superficial. La condición del prensado por calor se puede determinar según la proporción de componentes de la composición de resina de éter de polifenileno de la presente invención, que no es particularmente restrictiva. Se prefiere que la condición de prensado por calor esté en el intervalo de temperatura de 150-250°C, y en el intervalo de presión de 1,0-10,0 MPa para ser calentada y prensada durante un período de tiempo. El laminado y la PCB preparada por dicho método y pasos tienen buenas propiedades de alta frecuencia, como las propiedades dieléctricas, y también tienen una buena capacidad de procesamiento, resistencia al calor y resistencia a la humedad.

Además, para mejorar aún más la aplicación del material de resina en la lámina de cobre en el campo de alta frecuencia y alta velocidad, utilizada para fabricar el laminado revestido de cobre de la presente invención, esta puede ser lámina de cobre electrolítico o lámina de cobre enrollada, cuya rugosidad superficial es inferior a 5 μm, para reducir así la pérdida de señal cuando el material laminado se utiliza en PCB de alta frecuencia y alta velocidad. Al mismo tiempo, para mejorar la fuerza de unión de la superficie de la lámina de cobre en contacto con el material preimpregnado, la lámina de cobre mencionada se puede procesar químicamente con un agente de acoplamiento de silano que es uno o una mezcla de más seleccionados entre agente de acoplamiento de silano del grupo de epoxi, agente de acoplamiento de etenil silano y agente de acoplamiento de silano del grupo acrilato. Por lo tanto, la fuerza de unión entre la lámina de cobre y el material de sustrato se puede mejorar para evitar el riesgo de que se caigan las zonas terminales soldadas, que se caigan los núcleos, etc. durante el uso de la PCB.

Las realizaciones de la presente invención se describen con detalle a continuación, de las cuales las propiedades físicas son como se muestran en la Tabla 1, pero no limitan el alcance de la presente invención.

Realización 1:

5 Se mezclan 70 partes en peso de resina de éter de polifenileno terminada en ácido metacrílico MMA-PPE (SA9000, proporcionada por SABIC COMPANY) con 70 partes en peso de metilbenceno como un disolvente, disolviéndose así completamente en una solución de resina de éter de polifenileno funcionalizada, luego se añaden 30 partes en peso de copolímero de estireno-butadieno R100 (proporcionado por Sartomer Co.) como un agente de reticulación, 3 partes en peso de peróxido de dicumilo DCP como un iniciador, 15 partes en peso de etileno bis(tetrabromo ftalimida) BT-93W (el contenido de bromo siendo 67,2%, proporcionado por Albemarle Co.) como un retardante de llama que contiene bromo, 45 partes en peso de sílice SO-C2 (D50: 0,5 µm, proporcionado por Japanese Admatechs) como una carga, y 2 partes en peso de 3-glicidoxipropil trimetoxisilano KBM-403 (proporcionado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) dentro de la solución, se mezclan dicha mezcla en metilbenceno y se agita hasta que se disuelve en forma de una composición de resina uniforme, concretamente, una solución de pegado.

10 A continuación, se utiliza la solución de pegado uniforme preparada para saturar el paño de fibra de vidrio E (tipo: 3313, proporcionada por Nitto spinning), y se calienta y se seca el paño de fibra de vidrio E a 155°C durante 3-10 minutos hasta volatilizar por completo el disolvente, obteniendo así los preimpregnados. Se superponen mutuamente ocho unidades de los materiales preimpregnados preparados anteriormente, luego se revisten respectivamente dos unidades de láminas de cobre de 35 µm de espesor en las dos superficies de los materiales preimpregnados superpuestos, y se procesa el conjunto de las dos láminas de cobre y ocho materiales preimpregnados por presión de calor a una temperatura de 200°C y a una presión de 3,0 MPa durante 90 minutos, obteniendo así un laminado revestido de cobre de doble cara.

20 Realización 2:

Se mezclan 50 partes en peso de resina de éter de polifenileno terminada en ácido metacrílico MMA-PPE (SA9000, proporcionada por SABIC COMPANY) con 50 partes en peso de metilbenceno como disolvente, disolviéndose así completamente en una solución de resina de éter de polifenileno funcionalizada, luego se añaden 50 partes en peso de copolímero de estireno-butadieno R181 (proporcionado por Sartomer Co.) como agente de reticulación, 3 partes en peso de peróxido de dicumilo DCP como iniciador, 15 partes en peso de etileno bis(tetrabromo ftalimida) BT-93W (siendo el contenido en bromo del 67,2%, proporcionado por Albemarle Co.) como un retardante de llama que contiene bromo, 45 partes en peso de sílice SO-C2 (D50: 0,5 µm, proporcionado por Japanese Admatechs) como carga, y 2 partes en peso de 3-glicidoxipropil trimetoxisilano KBM-403 (proporcionado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) en la solución, se mezcla dicha mezcla en metilbenceno y se agita hasta disolver para obtener una composición de resina uniforme, concretamente, una solución de pegado.

30 A continuación, se utiliza la solución de pegado uniforme preparada para saturar el paño de fibra de vidrio E (tipo: 3313, proporcionada por Nitto spinning), y se calienta y se seca el paño de fibra de vidrio E a 155°C durante 3-10 minutos hasta volatilizar por completo el disolvente, obteniendo así los materiales preimpregnados. Se superponen mutuamente ocho unidades de los materiales preimpregnados preparados anteriormente, luego se cubren respectivamente dos unidades de láminas de cobre de 35 µm de espesor a las dos superficies de los materiales preimpregnados superpuestos, y se procesa el conjunto de las dos láminas de cobre y ocho materiales preimpregnados presionando con calor a una temperatura de 200°C y una presión de 3,0 MPa durante 90 minutos, obteniendo así un laminado revestido de cobre de doble cara.

Realización 3:

40 Se mezclan 65 partes en peso de resina de éter de polifenileno terminada en estireno St-PPE-1 (proporcionada por Mitsubishi CHEMICAL CO.) con 65 partes en peso de metilbenceno como disolvente, disolviéndose así completamente en una solución de resina de éter de polifenileno funcionalizada, luego se añaden 35 partes en peso de copolímero de estireno butadieno R100 (proporcionado por Sartomer Co.) como agente de reticulación, 3 partes en peso de peróxido de dicumilo DCP como iniciador, 15 partes en peso de etileno bis (tetrabromo ftalimida) BT-93W (siendo el contenido en bromo) del 67,2%, proporcionado por Albemarle Co.) como un retardante de llama que contiene bromo, 45 partes en peso de sílice SO-C2 (D50: 0,5 µm, proporcionado por Japanese Admatechs) como carga, y 2 partes en peso de 3-glicidoxipropil trimetoxisilano KBM-403 (proporcionado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) dentro de la solución, se mezcla dicha mezcla en metilbenceno y se agita hasta disolver en una composición de resina uniforme, concretamente, una solución de pegado.

45 A continuación, se utiliza la solución de pegado uniforme preparada para saturar el paño de fibra de vidrio E (tipo: 3313, proporcionada por Nitto spinning), y se calienta y se seca el paño de fibra de vidrio E a 155°C durante 3 a 10 minutos hasta volatilizar por completo el disolvente, obteniendo así los materiales preimpregnados. Se superponen mutuamente ocho unidades de los materiales preimpregnados preparados anteriormente, luego se cubren respectivamente dos unidades de láminas de cobre de 35 µm de espesor a las dos superficies de los materiales preimpregnados superpuestos, y se procesa

el conjunto de las dos láminas de cobre y ocho materiales preimpregnados presionando con calor a una temperatura de 200°C y una presión de 3,0 MPa durante 90 minutos, obteniendo así un laminado revestido de cobre de doble cara.

Realización 4:

5 Se mezclan 80 partes en peso de resina de éter de polifenileno terminada en estireno St-PPE-1 (proporcionada por Mitsubishi CHEMICAL CO.) con 65 partes en peso de metilbenceno como disolvente, disolviéndose así completamente en una solución de resina de éter de polifenileno funcionalizada, luego se añaden 20 partes en peso de copolímero de estireno-butadieno R100 (proporcionado por Sartomer Co.) como agente de reticulación, 3 partes en peso de peróxido de dicumilo DCP como iniciador, 15 partes en peso de etileno bis(tetrabromo ftalimida) BT-93W (siendo el contenido de bromo 67,2%, proporcionado por Albemarle Co.) como retardante de llama que contiene bromo, 45 partes en peso de sílice SO-C2 (D50: 0,5 µm, proporcionado por Japanese Admatechs) como carga, y 2 partes en peso de viniltrimetoxisilano KBM-1003 (proporcionado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) en la solución, se mezcla dicha mezcla en metilbenceno y se agita hasta disolverla en una composición de resina uniforme, concretamente, una solución de pegado.

10 Luego, se utiliza la solución de pegado uniforme preparada para saturar el paño de fibra de vidrio NE (tipo: 3313, proporcionada por Nitto spinning), y se calienta y se seca el paño de fibra de vidrio NE a 155°C durante 3-10 minutos hasta volatilizar por completo el disolvente, obteniendo así los materiales preimpregnados. Se superponen mutuamente ocho unidades de los materiales preimpregnados preparados anteriormente, luego se cubren respectivamente dos unidades de láminas de cobre de 35 µm de espesor a las dos superficies de los materiales preimpregnados superpuestos, y se procesa el conjunto de las dos láminas de cobre y ocho materiales preimpregnados presionando con calor a una temperatura de 200°C y una presión de 3,0 MPa durante 90 minutos, obteniendo así un laminado revestido de cobre de doble cara.

Realización 5:

20 Se mezclan 65 partes en peso de resina de éter de polifenileno terminada en estireno St-PPE-2 (proporcionada por Mitsubishi CHEMICAL CO.) con 65 partes en peso de metilbenceno como disolvente, disolviéndose así completamente en una solución de resina de éter de polifenileno funcionalizada, luego se añaden 35 partes en peso de terpolímero de estireno butadieno-divinil benceno R250 (proporcionado por Sartomer Co.) como agente de reticulación, 3 partes en peso de peróxido de dicumilo DCP como iniciador, 15 partes en peso de etileno bis (tetrabromo ftalimida) BT-93W (siendo el contenido de bromo 67,2%, proporcionado por Albemarle Co.) como retardante de llama que contiene bromo, 45 partes en peso de sílice SO-C2 (D50: 0,5 µm, proporcionado por Japanese Admatechs) como carga, y 2 partes en peso de viniltrimetoxisilano KBM-1003 (proporcionado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) dentro de la solución, se mezcla dicha mezcla en metilbenceno y se agita hasta disolverla en una composición de resina uniforme, concretamente, una solución de pegado.

30 A continuación, se utiliza la solución de pegado uniforme preparada para saturar el paño de fibra de vidrio NE (tipo: 3313, proporcionada por Nitto spinning), y se calienta y se seca el paño de fibra de vidrio NE a 155°C durante 3-10 minutos hasta volatilizar por completo el disolvente, obteniendo así los materiales preimpregnados. Se superponen mutuamente ocho unidades de los materiales preimpregnados preparados anteriormente, luego se cubren respectivamente dos unidades de láminas de cobre de 35 µm de espesor a las dos superficies de los materiales preimpregnados superpuestos, y se procesa el conjunto de las dos láminas de cobre y ocho materiales preimpregnados presionando con calor a una temperatura de 200°C y una presión de 3,0 MPa durante 90 minutos, obteniendo así un laminado revestido de cobre de doble cara.

Ejemplo de comparación 1:

40 Se mezclan 80 partes en peso de resina de éter de polifenileno terminada en estireno PPE (SA9000, proporcionada por SABIC COMPANY) con 50 partes en peso de metilbenceno como disolvente, disolviéndose así completamente en una solución de resina de éter de polifenileno funcionalizada, luego se añaden 20 partes en peso del isocianurato de trialilo (TAIC) como agente de reticulación, 3 partes en peso de peróxido de dicumilo DCP como iniciador, 15 partes en peso de etileno bis(tetrabromo ftalimida) BT-93W (siendo el contenido de bromo 67,2%, proporcionado por Albemarle Co.) como retardante de llama que contiene bromo, y 45 partes en peso de sílice SO-C2 (D50: 0,5 µm, proporcionado por Japanese Admatechs) como carga dentro de la solución, se mezcla dicha mezcla en metilbenceno y se agita hasta disolver para obtener una composición de resina uniforme, concretamente, una solución de pegado.

45 A continuación, utilice la solución de pegado uniforme preparada para saturar el paño de fibra de vidrio E (tipo: 3313, proporcionada por Nitto spinning), y se calienta y se seca el paño de fibra de vidrio E a 155°C durante 3 a 10 minutos hasta volatilizar por completo el disolvente, obteniendo así los materiales preimpregnados. Se superponen mutuamente ocho unidades de los materiales preimpregnados preparados anteriormente, luego se cubren respectivamente dos unidades de láminas de cobre de 35 µm de espesor a las dos superficies de los materiales preimpregnados superpuestos, y se procesa el conjunto de las dos láminas de cobre y ocho materiales preimpregnados presionando con calor a una temperatura de 200°C y una presión de 3,0 MPa durante 90 minutos, obteniendo así un laminado revestido de cobre de doble cara.

Ejemplo de comparación 2:

5 Se mezclan 75 partes en peso de resina de éter de polifenileno terminada en estireno St-PPE-1 (proporcionada por Mitsubishi CHEMICAL CO.) con 50 partes en peso de metilbenceno como disolvente, disolviéndose así completamente en una solución de resina de éter de polifenileno funcionalizada, luego se añaden 25 partes en peso de divinil benceno (DVB) como agente de reticulación, 3 partes en peso de peróxido de dicumilo DCP como iniciador, 15 partes en peso de etileno bis(tetrabromo ftalimida) BT-93W (siendo el contenido de bromo 67,2%, proporcionado por Albemarle Co.) como retardante de llama que contiene bromo, y 45 partes en peso de sílice SO-C2 (D50: 0,5 μm , proporcionado por Japanese Admatechs) como carga dentro de la solución, se mezcla dicha mezcla en metilbenceno, y se agita hasta disolver para obtener una composición de resina uniforme, concretamente, una solución de pegado.

10 Luego, se utiliza la solución de pegado uniforme preparada para saturar el paño de fibra de vidrio E (tipo: 3313, proporcionada por Nitto spinning), y se calienta y se seca el paño de fibra de vidrio E a 155°C durante 3-10 minutos hasta volatilizar por completo el disolvente, obteniendo así los materiales preimpregnados. Se superponen mutuamente ocho unidades de los materiales preimpregnados preparados anteriormente, luego se cubren respectivamente dos unidades de láminas de cobre de 35 μm de espesor a las dos superficies de los materiales preimpregnados superpuestos, y se procesa el conjunto de las dos láminas de cobre y ocho materiales preimpregnados presionando con calor a una temperatura de 15 200°C y una presión de 3,0 MPa durante 90 minutos, obteniendo así un laminado revestido de cobre de doble cara.

20

Tabla 1 Fórmula de la composición y sus propiedades físicas

Artículo de ensayo	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2
Compatibilidad	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Resistencia al desprendimiento 1 OZ, N/mm	1,3	1,4	1,45	1,4	1,35	0,8	0,5
volatilidad	no	no	no	no	no	si	si
Fluidez	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Tg (DMA)/°C	230	220	220	240	235	220	200
Dk (10 GHz)	3,7	3,65	3,7	3,3	3,4	3,5	3,6
Df (10 GHz)	0,0045	0,0043	0,0038	0,0035	0,004	0,005	0,0045

Los materiales enumerados son específicamente como siguen:

MMA-PPE: resina de éter de polifenileno terminada en ácido metacrílico, con un peso molecular promedio en número (Mn) de 2.800;

5 St-PPE-1: resina de éter de polifenileno terminada en estireno, con un peso molecular promedio en número (Mn) de 2.200;

St-PPE-2: resina de éter de polifenileno terminada en estireno, con un peso molecular promedio en número (Mn) de 1.200;

10 R100: copolímero de estireno-butadieno, con un peso molecular promedio en número (Mn) de 4.500, siendo el contenido de estireno del 25% en peso y el contenido de butadienilo de adición 1,2 el 70% en peso;

R181: copolímero de estireno-butadieno, con un peso molecular promedio en número (Mn) de 3.200, siendo el contenido de estireno 28% en peso y el contenido de butadienilo de adición 1,2 siendo 30% en peso;

R250: terpolímero de estireno-butadieno-divinil benceno, con un peso molecular promedio en número (Mn) de 5.300, el contenido de estireno siendo 35% en peso;

15 DCP: peróxido de dicumilo;

BT-93W: etileno bis(tetrabromo ftalimida);

SO-C2: sílice esférica, con un diámetro mediano de partícula D50 de 0,5 µm;

KBM-403: 3-glicidoxipropil trimetoxisilano;

KBM-1003: viniltrimetoxisilano.

20 El método de ensayo para las características mencionadas anteriormente es como sigue.

(1) La temperatura de transición vítrea (Tg): usando el ensayo DMA para medir según el método de ensayo DMA proporcionado en IPC-TM-650 2.4.24.

(2) Constante dieléctrica (Dk) y factor de disipación dieléctrica (Df): ensayo según el método SPDR.

25 (3) sigue siendo la solución de pegado mezclado, se observa si la solución de pegado es o no una solución uniforme, transparente, luego se deja reposar la solución durante 24 horas y se observa si la solución de pegado tiene capas o no; método de ensayo para determinar la volatilidad: se cuecen los materiales preimpregnados preparados a 155°C durante 10 minutos, luego se pesa la pérdida de peso de los materiales preimpregnados, y esto mostrará que la composición de resina tiene una alta volatilidad si la pérdida de peso es mayor al 2% en peso; la fluidez de la composición de resina se puede ensayar según el método de ensayo común de fluidez bien conocido en la técnica.

Análisis de propiedades físicas

30 Como se muestra en los datos de propiedades físicas de la tabla 1 según las realizaciones 1-5: la resina de olefina con segmentos de estireno tiene una buena compatibilidad con la resina de éter de polifenileno funcionalizado, por lo tanto, los materiales laminados preparados tienen buenas propiedades dieléctricas y resistencia al calor. En los ejemplos de comparación 1-2, se utilizan isocianurato de trialilo (TAIC) y divinil benceno (DVB) que son compuestos multifuncionales de bajo peso molecular como agente de reticulación, y pueden lograr un buen efecto de reticulación y curado, sin embargo, en el proceso de preparación de materiales preimpregnados y laminados, el isocianurato de trialilo (TAIC) y el divinil benceno (DVB) presentan una alta volatilidad.

40 En resumen, en comparación con un sustrato ordinario de lámina de cobre, el laminado revestido de cobre fabricado a partir de la composición de resina de éter de polifenileno de la presente invención tiene más propiedades dieléctricas excelentes, concretamente, menor constante dieléctrica y tangente de pérdida dieléctrica, y tiene buena resistencia al calor y resistencia la humedad, lo cual es adecuado para la aplicación en el campo de las placas de circuitos impresos de alta frecuencia y alta velocidad, y es adecuado para el proceso de placas de circuitos impresos de múltiples capas.

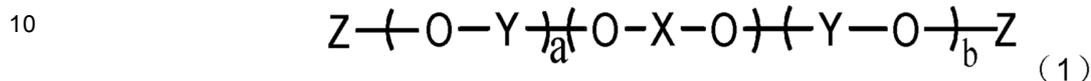
45 Aunque la presente invención se ha descrito en detalle con dichas realizaciones preferidas anteriormente mencionadas, aun así no limita el alcance de la invención. Por lo tanto, todas las modificaciones y cambios según las características y el espíritu de la presente invención, están implicadas en el alcance protegido de la invención.

REVINDICACIONES

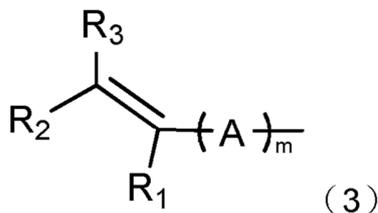
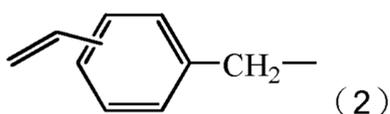
1. Una composición de resina de éter de polifenileno que comprende: (A) resina de éter de polifenileno funcionalizada, (B) agente de reticulación y (C) iniciador, en donde el componente (A) es una resina de éter de polifenileno con un peso molecular promedio en número de 500-5.000 y enlaces dobles insaturados en la parte terminal de la molécula,

5 el componente (B) es una resina de olefina con un peso molecular promedio en número de 500-10.000, que comprende una estructura de estireno y una estructura de butadieno de adición 1,2, en donde el contenido de la estructura de estireno en la molécula de la resina de olefina del componente (B) es 10-50% en peso y el contenido de la estructura de butadieno de adición 1,2 en la molécula de la resina de olefina del componente (B) no es menor a 30% en peso,

la fórmula estructural del componente (A) es como se muestra en la siguiente fórmula (1):



en donde, a y b representan respectivamente un número entero de 1-30, y Z representa una estructura definida por la fórmula (2 o 3):



en donde A representa arileno, carbonilo o alquileo con el número de átomos de carbono siendo 1 a 10, m representa un número entero de 0-10 y R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, los cuales representan un átomo de H o alquilo con el número de átomos de carbono no mayor de 10;

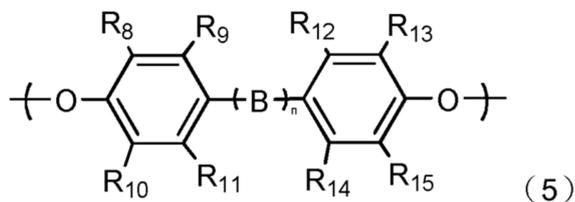
-(O-Y)- en la fórmula (1) es una estructura definida por la fórmula (4):



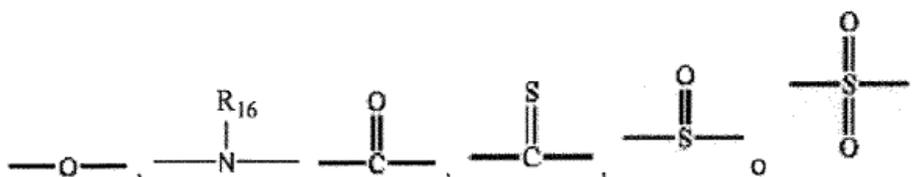
en donde R₄ y R₆ son idénticos o diferentes, representando H, halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo; R₅ y R₇ son idénticos o diferentes, representando halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8, o fenilo;

-(O-X-O)- en la fórmula (1) es una estructura definida por la fórmula (5):

25



en donde R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son idénticos o diferentes, representando H, halógeno, alquilo con el número de átomos de carbono no mayor a 8 o fenilo, B representa alquileo con el número de átomos de carbono no mayor a 20,



n representa 0 o 1; y R₁₆ representa H o alquilo con el número de átomos de carbono siendo 1-10;

5 la resina de olefina es una o una mezcla de más seleccionadas entre copolímero de butadieno-estireno, copolímero de estireno-isopreno, y terpolímero de butadieno-estireno-divinilbenceno;

en donde la cantidad en uso del componente (A) es 20-90% en peso de la cantidad total del componente (A) y del componente (B), y la cantidad en uso del componente (B) es 10-80% en peso de la cantidad total del componente (A) y componente (B); tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del componente (C) iniciador es 1-5 partes en peso.

2. La composición de resina de éter de polifenileno de la reivindicación 1, en donde el contenido de butadienilo de adición 1,2 en la molécula de la resina de olefina del componente (B) no es menor de 70% en peso.

10 3. La composición de resina de éter de polifenileno de cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de resina de éter de polifenileno comprende además un agente de acoplamiento de silano y un retardante de llama; tomando la cantidad total del componente (A) y del componente (B) como 100 partes en peso, la cantidad en uso del agente de acoplamiento de silano es 0,1-10 partes en peso; el retardante de llama es un retardante de llama que contiene bromo o un retardante de llama libre de halógeno; el retardante de llama libre de halógeno es uno o más de un retardante de llama que contiene fósforo, retardante de llama que contiene nitrógeno y retardante de llama que contiene silicio.

15 4. La composición de resina de éter de polifenileno de cualquier reivindicación precedente, en donde el iniciador es un iniciador radical que es uno o más del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, benzoato de terc butilperoxi, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de bis 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, carbonato de terc-butilperoxi 2-etilhexilo, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, 4,4-bis(terc-butildioxi)valerato de butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxígeno heterociclo metil heptano, peróxido de di-t-butilo y peróxido de terc-butil cumilo.

20 5. La composición de resina de éter de polifenileno de cualquier reivindicación precedente, que además comprende carga orgánica o cargas inorgánicas, en donde la carga inorgánica es una o más del grupo que consiste en sílice natural, sílice fundida, sílice esférica, sílice hueca, polvo de vidrio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, hidróxido de aluminio, dióxido de titanio, titanato de estroncio, titanato de bario, alúmina, sulfato de bario, talco en polvo, silicato de calcio, carbonato de calcio, y mica; la carga orgánica es una o más seleccionada del grupo que consiste en polvo de politetrafluoroetileno, sulfuro de polifenileno, imida de poliéter, éter de polifenileno y polvo de poli(éter sulfonas).

25 6. Un material preimpregnado obtenido u obtenible a partir de la composición de resina de éter de polifenileno o cualquier reivindicación precedente, en donde el material preimpregnado comprende un material sustrato y la composición de resina de éter de polifenileno que se adhiere al material sustrato después de que el material sustrato se sumerge en la composición de resina de éter de polifenileno y luego se seca.

30 7. El material preimpregnado de la reivindicación 6, en donde el material sustrato es tela tejida o tela no tejida fabricada de fibra orgánica, fibra de carbono o fibra de vidrio; para tela tejida o tela no tejida fabricada de fibra de vidrio, SiO₂

comprende 50-80% en peso, CaO comprende 0-30% en peso, Al_2O_3 comprende 0-20% en peso, B_2O_3 comprende 5-25% en peso, y MgO comprende 0-5% en peso del constituyente principal de la tela tejida o tela no tejida.

5 8. Un laminado revestido de cobre obtenido u obtenible a partir de la composición de resina de éter de polifenileno de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el laminado revestido de cobre comprende una pluralidad de materiales preimpregnados laminados y revestimiento de lámina de cobre en un lado o en ambos lados de los materiales preimpregnados laminados, y los materiales preimpregnados se preparan a partir de la composición de resina de éter de polifenileno.

10 9. El laminado revestido de cobre de la reivindicación 8, en donde la lámina de cobre es una lámina de cobre electrolítico o lámina de cobre enrollada, cuya rugosidad superficial es inferior a $5 \mu m$; la lámina de cobre se procesa químicamente con un agente de acoplamiento de silano que es uno o una mezcla de más seleccionados del agente de acoplamiento de silano del grupo epoxi, el agente de acoplamiento de etenil silano y el agente de acoplamiento de silano del grupo acrilato.