



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193551.5

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 9 月 25 日

C08F283 / 10

[22]申请日 94.8.10

[30]优先权

[32]93.8.23 [33]NL[31]9301456

[86]国际申请 PCT / EP94 / 02664 94.8.10

[87]国际公布 WO95 / 06075 英 95.3.2

[85]进入国家阶段日期 96.3.27

[71]申请人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72]发明人 J·A·J·舒提瑟

A·J·W·布瑟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 任宗华

B32B 27 / 38 H05K 1 / 03

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烯丙基-环氧互穿聚合物网络

[57]摘要

本发明涉及由 (1) 包括 (a) 多官能环氧化合物 (环氧树脂)、(b) 多官能芳族羟基化合物的形成环氧网络的化合物, (2) 形成烯丙基网络的化合物组成的互穿聚合物网络 (IPN)。其中 (1) 与 (2) 的重量比在: 95:5 至 40:60 范围。形成环氧网络的化合物 (1a) 与 (1b) 的用量之间是非化学计量比, 而按化学计量百分比计, 在 10% 至 80% 范围。化学计量百分比规定为 100% 乘羟基当量数与环氧当量数之商, 即羟基当量 / 环氧当量 $\times 100\%$ 。这类 IPN 特别适用于电子工业, 并具有有利的高 T_g 和低 TCE 性能。这类 IPN 中也可含有能产生最佳剥离强度的这种高含量的环氧树脂。以双酚 A 二缩水甘油基醚为主要成分的环氧树脂是优选的, 而氰尿酸三烯丙基酯 (TAC) 或异氰尿酸三烯丙基酯 (TAIG) 是优选的烯丙基化合物。

权 利 要 求 书

1. 由下列组分构成的互穿聚合物网络 *IPN*;

(1) 形成环氧网络的化合物, 包括

(a) 多官能环氧化合物;

(b) 多官能芳族羟基化合物;

(2) 形成烯丙基网络的化合物;

其中(1):(2)的重量比在 95:5 至 40:60 范围内, 其特征不在于形成环氧网络的化合物(1a)和(1b)相互间是非化学计量比, 而按化学计量百分比计, 在 10%至 80%之间, 化学计量百分比规定为 100%乘羟基当量数与环氧当量数之商。

2. 根据权利要求 1 的 *IPN*, 其特征不在于化学计量百分比在 30 至 70%范围。

3. 根据权利要求 2 的 *IPN*, 其特征不在于化学计量百分比在 40 至 60%范围。

4. 根据上述权利要求任一项的 *IPN*, 其特征不在于环氧网络含具有阻燃性的溴含量。

5. 根据权利要求 4 的 *IPN*, 其特征不在于化学计量百分比是 30 至 40%范围, 且 *IPN* 中溴的百分比不超过 15%(重量)。

6. 根据上述权利要求任一项的 *IPN*, 其特征不在于 *IPN* 包括至少 5%(重量)含环部分的烯丙基化合物。

7. 根据权利要求 6 的 *IPN*, 其特征不在于 *IPN* 包括作为含环

部分的烯丙基化合物的氰尿酸三烯丙基酯。

8. 包括至少一层塑料层和一层金属的层压材料，其特征在于塑料层是由根据上述权利要求的任何一项所述 *IPN* 组成的，它可以是纤维增强的或不增强的。

9. 根据权利要求 8 的层压材料，其特征在于 *IPN* 中环氧化物对烯丙基化合物的重量比是在 90 : 10 至 60 : 40 范围内。

10. 由根据权利要求 8 或 9 的层压材料制造的印刷电路板 (*PWB*)。

说明书

烯丙基—环氧互穿聚合物网络

本发明涉及由下列组分组成的互穿聚合物网络(IPN):

(1)形成环氧网络的化合物,包括:

(a)多官能环氧化合物;

(b)多官能芳族羟基化合物;

(2)形成烯丙基网络的化合物;

其中(1)与(2)的重量比在 95:5 与 40:60 之间。

这种 IPN 具有非常有利的性能,特别适用于电子工业;已从 U. S. 5,210,157 获知这些 IPN,该专利的详细说明内容已列入本文供参考。

所述已知的 IPN 的有利性能基本上可归因于所选的各组分(在自由基引发剂及用多元酚交联的环氧树脂存在下交联的部分环状的烯丙基化合物)。当 IPN 中有约 40—60%(重量)的环氧树脂组分时,已知的 IPN 就获得非常好的性能,当氰尿酸三烯丙基酯单体或预聚体(TAC)或异氰尿酸三烯丙基酯(TAIC)用作烯丙基化合物时,就会获得最佳结果。这表明 IPN 有高的 T_g 。由此得出, T_g 尤其是受烯丙基与环氧之比率的影响,在环氧树脂含量较高的情况下会导致 T_g 降低。 T_g 也受含部分环状烯丙基化合物类型的影响。例如,当已知 IPN 中,所选的烯丙基化合物是邻苯二甲酸二烯丙基酯(代替氰尿酸三烯丙基酯)时,IPN 具有较低的 T_g 。

当前,理想的是提供具有良好性能的、特别是为电子工业提供

具有前述已知 *IPN* 性能的 *IPN*。此外,不仅对已知的 *IPN* 的优选实施方案,而且还要特别对环氧树脂组分含量较高的组合物或对(也)含 *TAC* 或 *TAIC* 以外的烯丙基化合物的组合物也要赋予它们更高的性能(特别是:高 *Tg*、低热膨胀、低溴含量下有足够的阻燃性、高的铜剥离强度)。

其它先有技术背景有 4661568(*Koenig*)、WO 82/1877 (*Whiteside*), (除了环氧树脂外,任一个都没有涉及 *IPN*)以及 US 4755571(*Irving*)和 GB 994484。

Koenig 在专利中所提出的是一种包括环氧树脂、溶剂及固化剂(是多元酚与特定的羟甲基蜜胺的六烷基醚的反应产物)的环氧树脂组合物。公开的环氧树脂具有较高的 *Tg*(150°—170℃),并可用在电子层压板中。酚羟基与环氧的比率在 0.5 : 1 至 2 : 1 范围,优选在 0.8 : 1 至 1.2 : 1 范围。所述固化剂的缺点在于甲醇的释放可能引起有害的气泡。此外,*Koenig* 制备预浸体采用的温度对于生产率来说是偏低的。

Whiteside 在专利中提出了一种将由每个分子具有一个以上缩水甘油醚基团的二元酚缩水甘油醚构成的环氧树脂在镆催化剂存在下与二元酚反应来提高环氧树脂分子量的方法。酚羟基与环氧的比率应使用得反应产物的理论环氧含量(以百分比表示)为 2.7 至 14。这就是说(如实施例所示)环氧当量与 *OH* 当量之比在 3 : 1 至 4 : 1 之间。

Irving 公开了一种以含自由基可聚合化合物、自由基引发剂、促进剂以及用碱、多硫醇或多元酚固化的环氧树脂的厌氧可聚合的混合物为基本成分的 *IPN*。*Irving* 没有提及以烯丙基化合物为基本

成分的各种 IPN。

GB 9 94484 提出一种在未固化状态时包括环氧线型酚醛树脂、1,2,4,5-苯四酸二酐及不饱和的活性稀释剂的固化组合物。活性稀释剂可以是氰尿酸三烯丙基酯,没有使用多元醇促进剂。

从 JP-平-4-216818 获知的树脂组合物包括环氧封端的含烯丙基预聚物和羟基封端的含烯丙基预聚体。

JP-平-4-108860 提出了一种将热固性树脂(如环氧树脂)与异氰尿酸三烯丙基酯和异氰尿酸三烯丙基酯预聚体共混制得的热固性组合物。本专利公开内容仍有待解决的问题,类似于上述 US 5210157 公开内容中没有解决的问题。

所讨论的参考文献中既没有提出前面提及类型的各种 IPN,也没有对这些 IPN 作出合意的改进。本发明对此提出了改进。为此,本发明的做法是:在前面提及的已知类型的 IPN 中,形成环氧网络的化合物(1a)与(1b)间的比率是非化学计量的,而按化学计量百分比在 10 至 80% 范围内,化学计量百分比规定为 100% 乘羟基当量数与环氧当量数之商。

本发明 IPN 中,环氧网络是由用多官能芳族羟基化合物交联的多官能环氧化合物(环氧树脂)所构成的。

所谓术语“环氧树脂”是指含环氧乙烷环化合物的可固化的组合物。这类化合物已公开在 C. A. May, *Epoxy Resins*, 2nd Edition (New York & Basel: Marcel Dekker Inc., 1988)。

作为环氧树脂的实例可提及的有酚类型(如那些以双酚 A 的二缩水甘油醚、酚-甲醛线型树脂或甲酚-甲醛线型树脂的多缩水甘油醚、三(对羟基酚)甲烷的三缩水甘油醚或四苯基乙烷的四缩水甘

油醚为主要成分的)；胺型(如那些以四缩水甘油基亚甲基双苯胺或以 *P*-氨基乙二醇的三缩水甘油醚为主要成分的)；脂环类(如那些以 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯为主要成分的)。

所谓术语“环氧树脂”也指含过量环氧的化合物(如上所述的类型)与芳族二羟基化合物的反应产物。这些二羟基化合物可以是卤素所取代的。

优选的是酚型环氧树脂，特别是由于其价格低廉。

应当注意，环氧树脂通常是用单一明确的结构式来表示，由制备环氧树脂所发生的副反应所得的不同产物(本领域技术熟练人员是熟知的)应该认为是包括在内的。既然这些副产物是固化环氧树脂的标准组分，所以它们也构成根据本发明 *IPN* 的标准组分。

通常，环氧树脂交联时使用促进剂。可提及的适用促进剂是咪唑、更具体说是烷基取代咪唑，如 2-甲基咪唑和 2-乙基-4-甲基咪唑及叔胺，如苄基二甲基胺。

促进剂用量取决于环氧树脂类型、交联剂类型和促进剂类型，但一般的用量范围以所有环氧树脂和交联剂重量计，为 0.01 至 5%(重量)。

多官能芳族羟基化合物的实例包括具有如在 *US Patent* 5210157 说明书中所列化学式的二羟基化合物，该说明书内容已列入本文供参考。此外，线型酚醛树脂如酚/甲醛、甲酚/甲醛或酚/对羟基苯甲醛也可作为多官能芳族羟基交联剂。

优选的环氧树脂交联剂是砒二酚和四溴双酚 A。

本发明的关键要素在于多元酚交联剂的用量应使得到的羟基与

环氧基团的比率在 0.1 : 1 至 0.8 : 1 (10 至 80% 化学计量) 之间。当大于 80% 化学计量时, 几乎不产生根据本发明的提高 T_g 的效果; 而低于 10% 化学计量时, 可看到两网络的相分离, 结果形成热性能低劣的树脂化合物。此外, 太多过量的环氧会引起不良的阻燃性。

化学计量百分比优选在 30% 至 70% 范围, 主要因为这一范围内有利于得到低热膨胀系数 (TCE) 及高 T_g 的网络。当化学计量百分比在 40 至 60% 范围时, 可达到最有利的高 T_g 与低 TCE 的组合。

作为通过基团交联方法转变为烯丙基聚合物网络的适用烯丙基单体的实例可被提及的有氰尿酸三烯丙基酯 (TAC); 异氰尿酸三烯丙基酯 ($TAIC$); 芳族多烯丙基酯如邻苯二甲酸二烯丙基酯、间苯二甲酸二烯丙基酯、1,2,4-苯三酸三烯丙基酯、1,2,4,5-苯四酸四烯丙基酯、四溴邻苯二甲酸二烯丙基酯; 脂族多烯丙基酯如己二酸二烯丙基酯、顺丁烯二酸二烯丙基酯、反丁烯二酸二烯丙基酯; 以及碳酸多烯丙基酯如碳酸二甘醇二烯丙基酯。

另一方面, 烯丙基单体与烯丙基预聚体的混合物也可用于制备根据本发明的 IPN 。

如 US 5 210157 中所述, 可用芳族二官能甲基丙烯酸酯部分取代 IPN 中的多烯丙基化合物。采用 2,2-二(4-甲基丙烯酰基氧-乙氧基苯基)丙烷 ($BMEPP$) 是优选的。

但是, 重要的是在根据本发明的 IPN 中烯丙基化合物的量至少为 5% (无溶剂的树脂重量百分比)。优选的烯丙基化合物是含环部分的烯丙基化合物, 即使在 IPN 中烯丙基化合物的含量高于 5% 时, 也要求在 IPN 中至少具有 5% 含环部分的烯丙基化合物, 特别

是含氮烯丙基化合物如 TAC 和 TAIC。

多烯丙基化合物的聚合通常是在引发剂作用下实现，一般所用的引发剂相对于烯丙基化合物的比率为 0.1—5% (重量)。适用的引发剂是过氧化物，如叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧—3,5,5—三甲基己酸酯及过氧化苯甲酰。此外，不用引发剂而用热聚合也是可能的。

制备根据本发明的 IPN 树脂通常采用有机溶剂。采用 TAC 作为 IPN 组分的优点在于它也可作为溶剂。如果使用其它溶剂，则它必须能溶解环氧树脂、交联剂和多烯丙基化合物，而溶剂本身必须有足够的挥发性，以使溶剂能在 IPN 部分固化前或部分固化时或完全固化前挥发。

适用的溶剂有，如二甲基甲酰胺；乙二醇醚类(如乙二醇或丙二醇单乙醚)和它们的酯(如乙二醇单乙醚乙酸酯)；酮类(如甲基异丁基酮、甲基乙基酮、丙酮和甲基异丙酮)；芳族烃(如甲苯和二甲苯)。也可采用这些溶剂的混合物。优选的溶剂是酮类，特别是丙酮和甲基乙基酮以及它们与醚，特别是与丙二醇单乙醚的混合物。

可以将卤素取代基引入各 IPN 组分中，这也适用于已知 IPN。引入卤素能使 IPN 具有足够的阻燃性。为此，可优先选用溴。对 US 5210 157 中所述的 IPN 情况，已知采用 TAC 或 TAIC，在较低的溴百分含量下(包括 70% TAC 的 IPN 情况，含约 10% (重量)的溴而不是约 18% (重量))能得到良好的阻燃性，这是非常符合环境要求的。已经发现，根据本发明的 IPN，由于采用非化学计量环氧树脂，对环氧树脂含量高于 50% (即 TAC 含量相对低一些)的实施方案，溴含量低于 14% 也就足够了。为了在低溴百分含量下获得阻燃

性，优选的化学计量百分比范围为 30—40%。

本发明还涉及电子工业用的层压材料，已将上述类型的 IPN 纳入电子工业。

用于电子工业的层压材料(特别是印刷电路板)通常的制造方法是用树脂浸渍基材或增强材料(一般为玻璃纤维基，或以织物形态或以单取向平行排列长丝的交叉叠层的形态)，接着使树脂完全或部分固化。后一种形态是最普通的，织物用部分固化的树脂浸渍常称为预浸处理。由织物预浸渍体制造印刷电路板包括层压一层或多层带有一层或多层铜箔的预浸渍体。

一般说来，所用树脂是环氧树脂。目前，实际实施的标准制品是 FR4 层压材料，该层压材料是以由双酚 A 的二缩水甘油醚与四溴代双酚 A 制备的溴化环氧树脂及作为固化剂的双氰胺、有机溶剂、促进剂及催化剂为主要成分的。这种环氧树脂有 $T_g(110^{\circ}-135^{\circ}\text{C})$ 低的缺点，但是，树脂中及树脂制的预浸体中部分双氰胺也具有结晶的倾向。

根据本发明的 IPN 树脂极适用于、尤其是由各种材料如玻璃、石英、碳、聚芳酰胺和碳纤维制的织物和布的浸渍，特别适用于制造印刷电路板用的层压板。在印刷电路板方面的应用，IPN 优选与玻璃纤维织物共用。

从 US 5210157 已经获知，铜剥离强度是相当重要的，最大限度地使环氧树脂组分复合到烯丙基/环氧型 IPN 中是优选的。而在已知的 IPN 中，最佳的烯丙基聚合物对环氧树脂的比率范围是 30 : 70 至 40 : 60，以便保持良好的热性能。根据本发明的 IPN 不仅在这样的比率下显示优良的热性能，而且可允许较多的环氧树脂组

分复合到 *IPN* 中而保持其热性能。就此而言,用于敷金属层压板的 *IPN*,其环氧树脂对烯丙基化合物的重量比的优选范围为 90:10 至 60:40。

此外,根据本发明的 *IPN* 树脂可在任何传统使用环氧树脂的场合用作胶水、涂料、模塑树脂、浇注树脂、包囊树脂、片状模塑料、整体模塑料。

除上述用作印刷电路板复合材料外,根据本发明的 *IPN* 树脂还可用来制造用于建筑业、航空工业和汽车工业用的复合材料。

可有已知的方法制造适用的结构复合材料,这些方法,有如用熔融或溶解的树脂浸渍增强材料或用树脂压铸、长丝缠绕、拉挤或反应注塑。

根据本发明的 *IPN* 树脂可含有常规添加剂,如染料或颜料、触变剂、流动调节剂和稳定剂。

参照下面非限制性实施例对本发明加以说明。

实施例 0

用于各实施例的 *TAC* 预聚体的制备

向反应器(装有冷凝器、搅拌器和加料漏斗)中 1.6kg 熔融的 *TAC*(氰尿酸三烯丙基酯)单体添加 252g *MEK* 和 20g 四溴化碳。接着在搅拌下将反应器中物料加热至 95℃,在 2 小时内滴加 28.0g 过氧化二辛酰的 210g *MEK*(甲基乙基酮)溶液。在 95℃ 反应 6 小时后向溶液加入 0.16g 2,6-二叔丁基-对甲酚,然后将反应物冷却至室温。

含 22%(重量)*MEK* 的 78%*TAC* 预聚体溶液的粘度为 150 毫帕·秒, *HPLC* 测定显示 40% 单体已转变成低聚物(相对于聚苯乙

烯标准)。低聚物的数均分子量为 7000, 分散度为 20。

实施例 1

将 27.6g (0.120 环氧当量) 甲酚甲醛线型聚缩水甘油基环氧树脂 (简写 CNE, 环氧当量重 230, 官能度 4)、32.4g (0.119 羟基当量) 四溴双酚 A、22.0g MEK 和 51.3g 在实施例 0 中制备的 TAC 预聚体溶液制成混合物。混合物中 TAC 预聚体的重量比为 40%, 环氧加四溴双酚 A (TBBPA) 的重量比为 60%。化学计量百分比, 即羟基当量与环氧当量之比乘 100% 是 99.2%。向混合物溶液 (含 25.0% (重量) MEK) 添加 0.6g 10% (重量) 2-甲基咪唑的 2-甲氧基-1-丙醇溶液, 随后再添加 0.4g 叔丁基过氧化苯甲酸酯。然后将树脂溶液倾倒在若干个铝盘中, 以此方法制成厚为 0.5—1mm 的树脂溶液层。将这些试样置于强制循环的鼓风机中加热到 60℃ 并保持 1 小时。然后将炉温升至 100℃ 并保持 30 分钟, 接着在 120℃ 保持 1 小时, 最后在 170℃ 保持 1 小时。将橙棕色、均匀透明的薄片缓慢冷却后从模具中取下, 将试样置于 200℃ 下再进行后固化 2 小时, 然后缓慢冷却至室温。平坦的固化薄片的性能列于表 1 中组合物 A 一栏内。

用同样方法制备组合物 B 至 H, 它们的性能也列于表 1 中。组合物 A 至 H 的 TAC 预聚体量是相同的, 但它们的化学计量百分比不同。

实施例 2

以由下列组分组成的树脂溶液为主要成分制备预浸体和层压材料:

—580g 由 233g CNE 环氧树脂 (与实施例 1 相同类型) 和 144g

四溴代双酚 A 的 65% MEK 溶液；

—322g TAC 预聚体的 78% MEK 溶液；

—3.8g 2-甲基咪唑的 10% 2-甲氧基-1-丙醇溶液；及

—2.5g 叔丁基过氧化苯甲酸酯

含 40 份 TAC 预聚体对 60 份环氧树脂加 TBBPA 的 70% 树脂溶液在 20℃ 按照 Brookfield 粘度测定法测定的粘度值为 100 毫帕·秒。TBBPA 羟基基团的量是存在的环氧基团所需化学计量量的 52%。

在实验室处理器中，7628 型 E—玻璃纤维织物(表面处理剂 Z 6040)用树脂溶液在 170° 连续地浸渍，随溶剂的除去树脂部分地固化至 B 阶段。预浸体的外观是良好的，它们是非粘性的。织物被送入处理器的速率设定在使得到的预浸体中树脂重量百分比和树脂流动百分比分别为 44 ± 3 和 22 ± 3 。通常按照 IPC 方法 TM 650 2.3.16 和 2.3.17 测定 170℃ 下的树脂的重量百分比和流动百分比(IPC = Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits)

将 8 片预浸体一个叠一个堆叠在一起，在比压为 15 atm、温度为 171℃ 的真空压机中成型 60 分钟。加热和冷却的速率为 5℃/分钟。用这种方法制造的一面覆铜(1 盎司，电淀积型)的层压材料和未覆铜的层压材料，厚度范围为 1.50 至 1.60mm。所有层压材料在 200℃ 炉中再进行 2 小时的附加后固化处理。

该层压材料和对照层压材料 1 的性能列于表 2。对照层压材料是由实施例 2 列举的方法制备的，除 TBBPA 采用 89% 化学计量量外，其主要成分与实施例 2 组合物相同。

实施例 3

用实施例 2 中所述的类似方法制备几块层压材料, 虽然树脂中 TAC 预聚体含量相对于 CNE 环氧加 TBBPA 含量是变化的, 而化学计量百分比保持在 52% 不变。本实施例与两个对照实施例, 即对照实施例 2 和 3 的数据一起列在表 3 中。

实施例 4

以平均环氧官能度为 3.5、环氧当量重为 178 的酚—甲醛线型聚缩水甘油基环氧树脂(简称为 FNE)为主要成分的树脂是按下列成分配制的:

—2151g 由 855g FNE 环氧树脂和 645g TBBPA 的 70% MEK 溶液;

—1283g TAC 预聚体的 78% MEK 溶液;

—15g 2—乙基—4—甲基咪唑的 10% MEK 溶液;

—10g 叔丁基过氧化苯甲酸酯。

含 40 份 TAC 预聚体对 60 份环氧树脂加 TBBPA 的 73% 树脂溶液, 在 20℃ 按照 Brookfield 粘度测定方法测定的粘度值为 80 毫帕·秒。TBBPA 羟基基团量是存在的环氧基团所需化学计量量的 49%。

用实施例 2 所述类似的方法将该树脂加工成预浸体和层压材料。它的组成和热性能以实施例 4A 汇于表 4 中。表 4 也列出了两种类似树脂的组成和结果, 即实施例 4B 和 4C, 它们的特征在于化学计量百分比分别为 25% 和 79%。应当注意, 实施例 4B 的预浸体是在热压罐中成型为层压材料的而不是象其它实施例那样在真空压机中成型, 因为树脂流动性太高, 所以达不到所要求的 1.5 至 1.6mm

厚度。

实施例 5

树脂是由下列成分配制的：

— 3277g 由 1113g CNE 环氧树脂和 687g TBBPA 的 55% MEK 溶液；

— 600g 氰尿酸三烯丙基酯单体；

— 600g(邻—)苯二甲酸二烯丙基酯预聚体(DAP 预聚体)，从 Osaka Soda Co. 购得，单体含量 $\leq 3\%$ 、碘值 60；

18g 2—甲基咪唑的 10% 2—甲氧基—1—丙醇溶液；

— 12g 叔丁基过氧化苯甲酸酯。

含 20 份 TAC 单体和 20 份 DAP 预聚体对 37.1 份环氧和 22.9 份 TBBPA 的 67% 树脂溶液，在 23℃ 按照 Brookfield 粘度测定法，测定的粘度值为 110 毫帕·秒。TBBPA 羟基基团量是存在的环氧基团所需化学计量量的 52%。

用实施例 2 所述的类似方法将该树脂加工成预浸体和层压材料。其结果列于表 5。

表 1

组合物	A	B	C	D	E	F	G	H
化学计量%	99.3	78.5	57.4	52.2	36.8	26.1	5.3	0
组分								
%CNE 环氧树脂	27.6	31.1	35.7	37.1	41.9	45.8	56.5	60.0
%TBBPA	32.4	28.9	24.3	22.9	18.1	14.2	3.5	--
%TAC 预聚体	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
环氧当量	0.120	0.135	0.155	0.161	0.182	0.199	0.246	0.261
羟基当量 equivalents	0.119	0.106	0.089	0.084	0.067	0.052	0.013	0
溴含量%	19.5	17.5	14.7	14.0	11.1	8.8	2.6	0.5
Tg (°C)								
TMA 法	155	173	190	190	190	185	2Tg's ^a	2Tg's ^a
T.C.E. (ppm/°C 平均 (高于 20°-250°C)	130	130	100	102	110	120	190	≥210
TGA (N ₂ atm.)								
* 300°C失重%	1.7			1.6			1.5	1.5
最大分解温 度(°C)	325			326			383	405;537
* 650°C残留%	25			24.2			17.0	0.5
火焰试验 阻燃?	有	有	有	有	有	有/无	无	无

1) 除 MEK 外, 组合物中计算的溴含量%

2) 2Tgs, 170°和 220°C

3) 2Tgs, 试样仍进行固化: 第一步 130°和 220°C, 第二步 170°和 220°C

表 2

	实施例 2	对照例 1
树脂组合物		
% TAC 预聚体	40	40
CNE 环氧树脂 %	37.1	29.3
% TBBPA	22.9	30.7
化学计量 %	52	89
溴含量 %	13.9	18.5
层压材料		
Tg (°C)		
* TMA 法	185	160
* DMTA (最大损耗)	235	210
T.E.C.z. (ppm/°C)		
平均 (高于 20°-250°C)	100	120
阻燃性	UL94, 级	
	V0	V0

表 3

实施例 3A 实施例 3B 实施例 2 对照例 2 对照例 3					
树脂组合物					
% TAC 预聚体	10	20	40	20	0
% CNE 环氧树脂	55.6	49.4	37.1	39	62.8
% TBBPA	34.4	30.6	22.9	41	37.2
% 化学计量	52	52	52	89	50
% 溴含量	20.3	18.3	14	24.4	21.9
层压材料性能					
T _g (°C)					
* TMA 法	165	175	185	153	138
* DMTA (最大损耗)	185	200	235	195	160
T.E.C.z (ppm/°C)	145	130	100	155	200
平均 (高于 20°-250°C)					
介电常数(1MHz)	4.3	4.3	4.3	4.4	4.4
介质损耗角(1MHz)	0.011	0.012	0.011	0.009	0.012
水吸收%	0.15	0.12	0.15	0.10	0.10
二氯甲烷吸收 30' 后	0.07	0.09	0.10	0.05	0.21
铜剥离强度 (N/cm)					
未处理	15.8	12.6	14.3	11.4	17.4
焊料浴处理 10"					
(288°C) 后	15.8	12.2	14.5	12.2	17.2
阻燃性	UL94,				
级	V0	V0	V0	V0	V0

表 4

	实施例 4A	实施例 4B	实施例 4C
树脂组合物			
% TAC 预聚体	40	40	40
% FNE 环氧树脂	34.2	43.5	27.2
% TBBPA	25.8	16.5	32.8
化学计量%	49	25	79
溴含量%	15.7	10.2	19.8
层压材料			
Tg (°C)			
* TMA 法	177	177	164
* DMTA (最大损耗)	220	200	210
T.E.C.z (ppm/°C)			
平均 (高于 20-250°C)	100	100	105

表 5

实施例 5	
树脂组合物	
% TAC 单体	20
% DAP 预聚体	20
% GNE 环氧树脂	37.1
% TBBPA	22.9
化学计量%	52
溴含量%	14
层压材料性能	
T _g (°C)	
* TMA 法	157
* DMTA (最大损耗)	190
T.E.C.z (ppm/°C)	150
平均 (高于 20-250°C)	
介电常数(1MHz)	4.2
介质损耗角(1MHz)	0.012
水吸收%	0.11
二氯甲烷吸收, 30 分后	0.03
铜剥离强度 (N/cm)	
- 未处理	14.1
- 焊料浴处理 10 秒(288°C)后	13.1
阻燃性 UL94, 级	V0