

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 3 月 14 日 (14.03.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/050892 A1

(51) 国际专利分类号:

C09J 179/04 (2006.01) **C09J 7/30** (2018.01)
C09J 163/00 (2006.01) **C09J 179/08** (2006.01)
C09J 7/25 (2018.01) **B32B 7/12** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/121745

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 27 日 (27.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202211080228.7 2022年9月5日 (05.09.2022) CN

(71) 申请人: 瑞声科技(南京)有限公司
(**AAC TECHNOLOGIES (NANJING) CO., LTD.**) [CN/
CN]; 中国江苏省南京市栖霞区仙林大学城
元化路南大科学园新兴产业孵化基地研
发楼8层, Jiangsu 210093 (CN)。

(72) 发明人: 王宏远(**WANG, Hongyuan**); 中国广东省深
圳市南山区高新区南区粤兴三道6号南京大学深
圳产学研大楼A座, Guangdong 518057 (CN)。 张
翼蓝(**ZHANG, Yilan**); 中国广东省深圳市南山区高
新区南区粤兴三道6号南京大学深圳产学研大
楼A座, Guangdong 518057 (CN)。 潘瑞(**PAN, Rui**);
中国广东省深圳市南山区高新区南区粤兴三道6号
南京大学深圳产学研大楼A座, Guangdong 518057
(CN)。 王和志(**WANG, Hezhi**); 中国广东省深圳市
南山区高新区南区粤兴三道6号南京大学深圳
产学研大楼A座, Guangdong 518057 (CN)。

(74) 代理人: 深圳君信诚知识产权代理事务
所(普通合伙) (**SHENZHEN JUNXINCHENG IN-
TELLECTUAL PROPERTY FIRM (GENERAL PAR-**

TNERSHIP)); 中国广东省深圳市宝安区西乡
街道桃源社区航城工业区智汇创新中心
D栋617, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,
RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND ADHESIVE

(54) 发明名称: 树脂组合物及胶粘剂

(57) Abstract: A resin composition and an adhesive. The resin composition is composed of the following components: benzoxazine, which is a synthetic product of a primary amine-terminated flexible polyimide oligomer, an aldehyde compound and a monofunctional phenolic compound; and a mixed resin, which is one or more of an epoxy resin, a maleimide resin and a cyanate ester resin containing two or more functional groups, wherein the mass fraction of the mixed resin is 0.1-70% of the benzoxazine. By means of the characteristics of the benzoxazine and the mixed resin, an adhesive material formed from the resin composition can satisfy the requirements of a new flexible copper-clad plate.

(57) 摘要: 一种树脂组合物及胶粘剂, 其中, 所述树脂组合物由如下组分组成: 苯并噁嗪, 所述苯并噁嗪为伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物、醛类化合物以及单官能酚类化合物的合成产物; 混合树脂, 所述混合树脂为含有两个或两个以上官能团的环氧树脂、马来酰亚胺树脂以及氰酸酯树脂中的一种或多种; 所述混合树脂的质量分数为所述苯并噁嗪的0.1%-70%。树脂组合物可以通过苯并噁嗪和混合树脂的特性, 使其组成的胶粘材料能满足新型挠性覆铜板的需求。

WO 2024/050892 A1

树脂组合物及胶粘剂

【技术领域】

本发明属于电子胶技术领域，尤其涉及一种树脂组合物及胶粘剂。

【背景技术】

随着信息科技的发展，电子传输速度已向着高频及高速化发展，电子产品则向着多功能化、多密度化及多层次化发展，挠性印刷电路板越来越多的应用在电子设备中，其性能受到了越来越高的挑战。

如何降低在高频传输下的损耗，在较高的温度下仍然保持稳定性，是近年来不断挑战的课题，为此，作为挠性覆铜板的重要组成部分的胶粘材料，其性能也需要不断提升。

其中，胶粘材料中最重要组成部分的便是树脂组合物，但现有树脂组合物组成的胶粘材料已无法满足新型挠性覆铜板所需的粘接、密封及灌封等性能。

【发明内容】

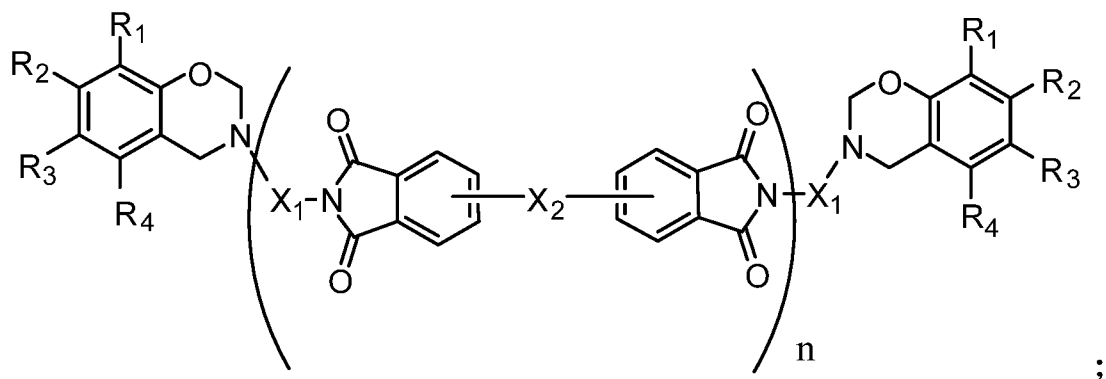
本发明的目的在于如何提供一种树脂组合物，以解决现有树脂组合物组成的胶粘材料已无法满足新型挠性覆铜板的需求的问题。

第一方面，本发明提供了一种树脂组合物，所述树脂组合物由如下组分组成：

苯并噁嗪，所述苯并噁嗪为伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物、醛类化合物以及单官能酚类化合物的合成产物；以及，

混合树脂，所述混合树脂为含有两个或两个以上官能团的环氧树脂、马来酰亚胺树脂以及氰酸酯树脂中的一种或多种；所述混合树脂的质量分数为所述苯并噁嗪的 0.1%-70%。

更进一步地，所述苯并噁嗪的分子式如下：



其中： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立的选自-H 和烷基、烷氧基、环烷基、芳香基，且其中至少一个基团为-H； X_1 为主链或侧链含有长链结构的烷基或/和烷氧基； X_2 为单键的烷基、醚基、烷氧基、烷基酯基、羰基、砜基以及硫醚基中的一种或多种。

更进一步地，所述苯并噁嗪的分子式中 X_1 为碳原子数为 5-30 之间的烷基和烷氧基。

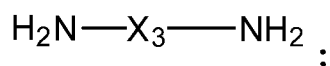
更进一步地，所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物的分子量为 $M_n 1000-50000$ 。

更进一步地，所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物为四羧酸二酐和柔性二胺的反应产物，所述四羧酸二酐中的二酐和所述柔性二胺中的二胺的摩尔比为 1: 1.01-1: 1.1。

更进一步地，所述四羧酸二酐为 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、4, 4'-联苯醚二酐、3, 3', 4, 4'-二苯酮四酸二酐、六氟二酐以及双酚 A 型二酐二酐中的一种或多种。

更进一步地，所述柔性二胺为主链或侧链含有柔性长链结构的二胺和芳香族二胺的混合物，所述主链或侧链含有柔性长链结构的二胺和所述芳香族二胺的摩尔比为 1: 9-10: 0。

更进一步地，所述主链或侧链含有柔性长链结构的二胺的分子式如下：



其中： X_3 为主链或侧链含有长链结构的烷基或/和烷氧基；

所述芳香族二胺为间苯二胺、4, 4-二氨基二苯醚、对苯二胺、1, 3-

双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯以及1,4-双(4-氨基苯氧基)苯中的任意一种。

更进一步地,所述主链或侧链含有柔性长链结构的二胺的分子式中 X_3 为碳原子数为5-30之间的烷基和烷氧基。

更进一步地,所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物的制备方法包括如下步骤:

S1、在氮气保护的条件下,将所述柔性二胺溶解在溶剂中以形成第一混合溶剂;

S2、往所述第一混合溶剂中逐步加入所述四羧酸二酐,并使其在第一预设温度的条件下,持续反应第一预设时间以形成第二混合溶剂;

S3、往所述第二混合溶剂中加入催化剂或带水剂,并使其在第二预设温度的条件下,持续反应第二预设时间,之后析出或干燥后得到所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物。

更进一步地,所述醛类化合物包括甲醛和/或多聚甲醛。

更进一步地,所述单官能酚类化合物为苯酚、甲基苯酚以及乙基苯酚中的任意一种。

更进一步地,所述环氧树脂为酚醛型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、脂环族环氧树脂、硅烷改性环氧树脂、二氧化乙烯基环氧树脂、环氧化聚丁二烯环氧树脂、三官能环氧树脂以及四缩水甘油基环氧树脂中的任意一种。

更进一步地,所述马来酰亚胺树脂中的马来酰亚胺为间亚苯基双马来酰亚胺、4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺以及N,N'-间苯撑双马来酰亚胺中的任意一种。

更进一步地,所述氰酸酯树脂中的氰酸酯为双酚A氰酸酯、双酚E氰酸酯、双酚F氰酸酯、双酚M氰酸酯、四甲基双酚A氰酸酯以及双环戊二烯氰酸酯中的任意一种。

第二方面,本发明提供了一种胶粘剂,所述胶粘剂包括如上所述的树脂组合物、固化促进剂以及有机溶剂。

更进一步地，所述固化促进剂为咪唑、1-甲基咪唑、1, 2-二甲基咪唑、甲酸、乙酸、丙酸、苯胺、苄胺、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮以及过氧化叔丁酯中的一种或多种。

更进一步地，所述有机溶剂为甲苯、二甲苯、二氧六环、四氢呋喃、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、环己酮、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺以及 N-甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

更进一步地，所述胶粘剂应用于膜状胶粘材料、胶粘层、胶粘片、带树脂的铜箔、覆铜箔层压板以及树脂多层基板。

与现有技术相比，本发明中的树脂组合物通过苯并噁嗪以及混合树脂混合组成，从而可以通过苯并噁嗪和混合树脂的特性，使其组成的胶粘材料能满足新型挠性覆铜板的需求。

【具体实施方式】

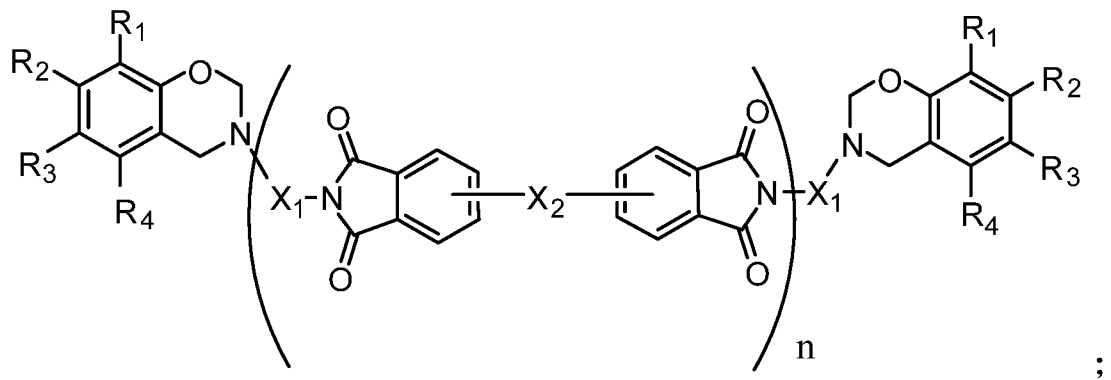
为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

实施例一

本实施例提供了一种树脂组合物，由苯并噁嗪以及混合树脂组成；其中，苯并噁嗪为伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物、醛类化合物以及单官能酚类化合物的合成产物，混合树脂为含有两个或两个以上官能团的环氧树脂、马来酰亚胺树脂以及氰酸酯树脂中的一种或多种。

具体地，混合树脂的质量分数为苯并噁嗪的 0.1%-70%。更优的，混合树脂的质量份为 0.5%-50%。

本实施例中，苯并噁嗪的分子式如下：



其中： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立的选自-H 和烷基、烷氧基、环烷基、芳香基，且其中至少一个基团为-H； X_1 为主链或侧链含有长链结构的烷基或/和烷氧基； X_2 为单键的烷基、醚基、烷氧基、烷基酯基、羰基、砜基以及硫醚基中的一种或多种。

更优的，树脂组合物的分子式中 X_1 为碳原子数为 5-30 之间的烷基和烷氧基。

本实施例中，伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物的分子量为 $M_n 1000-50000 \text{ g/mol}$ 。

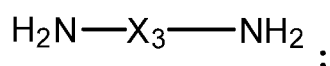
本实施例中，伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物为四羧酸二酐和柔性二胺的反应产物，四羧酸二酐中的二酐和柔性二胺中的二胺的摩尔比为 1:1.01-1:1.1。

其中，四羧酸二酐为 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、4, 4'-联苯醚二酐、3, 3', 4, 4'-二苯酮四酸二酐、六氟二酐以及双酚 A 型二醚二酐等市面上销售的四羧酸二酐中的一种或多种。

柔性二胺为主链或侧链含有柔性长链结构的二胺和其它芳香族二胺的混合物，主链或侧链含有柔性长链结构的二胺和芳香族二胺的摩尔比为 1:9-10:0。

更优的，主链或侧链含有柔性长链结构的二胺和芳香族二胺的摩尔比 2:8-10:0。

主链或侧链含有柔性长链结构的二胺的分子式如下：



其中： X_3 为主链或侧链含有长链结构的烷基或/和烷氧基。

更优的，主链或侧链含有柔性长链结构的二胺的分子式中 X_3 为碳原子数为 5-30 之间的烷基和烷氧基。

其它的芳香族二胺为间苯二胺、4, 4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、1, 3-双(3-氨基苯氧基)苯、1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯以及 1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯中的任意一种。

本实施例中，伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物的制备方法包括如下步骤：

S1、在氮气 (N_2) 保护的条件下，将柔性二胺溶解在溶剂中以形成第一混合溶剂。

S2、往第一混合溶剂中逐步加入四羧酸二酐，并使其在第一预设温度的条件下，持续反应第一预设时间以形成第二混合溶剂。

其中，第一预设温度和第一预设时间根据选取的化合物进行设定，在此不作具体限定。当然，根据实际需求，第一预设温度可以为 $-20-30^{\circ}C$ ，第一预设时间可以为 0.5-24h。

S3、往第二混合溶剂中加入催化剂或带水剂，并使其在第二预设温度的条件下，持续反应第二预设时间，之后析出或干燥后得到伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物。

其中，第二预设温度和第二预设时间也根据选取的化合物进行设定，在此不作具体限定。

本实施例中，苯并噁嗪的制备方法为：将伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物、醛类化合物以及单官能酚类化合物溶解在溶剂中，并使其在第三预设温度的条件下，持续反应第三预设时间，从而得到苯并噁嗪。

其中，第三预设温度和第三预设时间根据选取的化合物进行设定，在此不作具体限定。当然，根据实际需求，第三预设温度可以为 $60-180^{\circ}C$ ，第三预设时间可以为 0.5-10h。

本实施例中，醛类化合物包括甲醛和/或多聚甲醛；单官能酚类化合物为苯酚、甲基苯酚以及乙基苯酚中的任意一种。

本实施例中，所述环氧树脂为酚醛型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、脂环族环氧树脂、硅烷改性环氧树脂、二氧化乙烯基环氧树脂、环氧化聚丁二烯环氧树脂、三官能环氧树脂以及四缩水甘油基环氧树脂中的任意一种。

本实施例中，所述马来酰亚胺树脂中的马来酰亚胺为间亚苯基双马来酰亚胺、4, 4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4, 4'-二苯基醚双马来酰亚胺以及 N, N'-间苯撑双马来酰亚胺中的任意一种。

本实施例中，所述氰酸酯树脂中的氰酸酯为双酚 A 氰酸酯、双酚 E 氰酸酯、双酚 F 氰酸酯、双酚 M 氰酸酯、四甲基双酚 A 氰酸酯以及双环戊二烯氰酸酯中的任意一种。

与现有技术相比，本实施例中的树脂组合物通过苯并噁嗪以及混合树脂混合组成，从而可以通过苯并噁嗪和混合树脂的特性，使其组成的胶粘材料能满足新型挠性覆铜板的需求。

实施例二

本实施例提供了一种胶粘剂，胶粘剂包括实施例一中的树脂组合物、固化促进剂以及有机溶剂。

本实施例中，固化促进剂为咪唑、1-甲基咪唑、1, 2-二甲基咪唑、甲酸、乙酸、丙酸、苯胺、苄胺、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮以及过氧化叔丁酯中的一种或多种。

本实施例中，有机溶剂为甲苯、二甲苯、二氧六环、四氢呋喃、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、环己酮、N, N'-二甲基甲酰胺、N, N'-二甲基乙酰胺以及 N-甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

本实施例中，胶粘剂主要应用于膜状胶粘材料、胶粘层、胶粘片、带树脂的铜箔、覆铜箔层压板（挠性覆铜板）以及树脂多层基板等。

由于本实施例中的胶粘剂包括实施例一中的树脂组合物，因此，其应用于新型挠性覆铜板时，可以满足新型挠性覆铜板对于胶粘材料的性能需求。

实施例三

本实施例提供了一种苯并噁嗪的制备方法，具体步骤为：在氮气的保护的条件下，往装有磁力搅拌和分水器的单口烧瓶中加入 21g 的聚醚胺 D400 和 110.03g 的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）进行均匀混合；均匀混合完毕后缓慢加入 26.16g 的双酚 A 型二醚二酐（众泰化工科技有限公司-BPADA），然后，先在常温下反应 1h，再升温至 140℃反应 10h，从而得到伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物溶液；待溶液冷却后在单口烧瓶中加入 0.24g 的苯酚、0.15g 的多聚甲醛以及 0.90g 的甲苯，然后，将分水器更换为冷凝管，并使其升温至 90℃回流 6h 直至反应结束，从而得到固含量为 30%的黄色透明液体，便为苯并噁嗪。

实施例四

本实施例提供了一种树脂组合物，具体步骤为：将 10g 实施例三制备得到的苯并噁嗪与 0.15g 的环氧树脂(壳牌公司-EPON1031)混合，从而得到树脂组合物。其中，NMP 为溶剂（固含量 30%wt）制备组合物。

实施例五

本实施例提供了一种树脂组合物，具体步骤为：将 10g 实施例三制备得到的苯并噁嗪与 0.15g 的双马来酰亚胺（洪湖市双马新材料科技有限公司-BMI-01）混合，从而得到树脂组合物。其中，NMP 为溶剂（固含量 30%wt）制备组合物。

实施例六

本实施例提供了一种树脂组合物，具体步骤为：将 10g 实施例三制备得到的苯并噁嗪与 0.15g 的氰酸酯（扬州天启新材料有限公司-C01PO）混合，从而得到树脂组合物。其中，NMP 为溶剂（固含量 30%wt）制备组合物。

实施例七

本实施例提供了一种树脂组合物，具体步骤为：将 10g 实施例三制备得到的苯并噁嗪与 0.3g 的三官能团环氧树脂（上海华谊树脂有限公司-AFG-90）混合，从而得到树脂组合物。其中，NMP 为溶剂（固含量 30%wt）制备组合物。

对比例一

本对比例提供了一种柔性聚酰亚胺溶液的制备方法，具体步骤为：在氮气保护的条件下，往装有磁力搅拌和分水器的单口烧瓶中加入 8g 的聚醚胺 D400 和 43.08g 的 N-甲基吡咯烷酮进行溶解；溶解完毕后缓慢加入 10.46g 双酚 A 型二醚二酐(BPADA)，然后，先在常温下反应 1h，再升温至 140℃ 反应 10h，从而得到柔性聚酰亚胺溶液。

对比例二

本对比例提供的是实施例三制备得到的苯并噁嗪。

其中，实施例四至实施例七与对比例一至二的成分对比情况如下表一：

表一、实施例四至实施例七与对比例一的成分对比表

组分/例子	实施例四	实施例五	实施例六	实施例七	对比例一	对比例二
苯并噁嗪	10g	10g	10g	10g	/	10g
EPON1031	0.15g	/	/	/	/	
AFG-90				0.15g		
双马来酰亚胺	/	0.15g	/	/	/	
氰酸酯	/	/	0.15g	/	/	
聚酰亚胺	/	/	/	/	10g	

实施例八

本实施例提供了一种胶粘片的制备方法，具体步骤为：将实施例四至实施例七以及对比例一至二制备得到的组合物，分别以干燥后 12.5μm 的方式涂布在聚酰亚胺膜上，然后进行 220℃ 的干燥 3min 后得到胶粘片。

实施例九

本实施例提供了一种覆铜箔层压板的制备方法，具体步骤为：将基于实施例四至实施例七以及对比例一至二制备得到胶粘片，分别重叠到铜箔的粗糙面，然后在 160-300℃、2-10MPa 压力的条件下处理 5-30min，从而

得到覆铜箔层压板。

其中，基于实施例四至实施例七制备得到的覆铜箔层压板分别作为实施例四-1、实施例五-1、实施例六-1、实施例七-1，而基于对比例一至二制备得到的覆铜箔层压板则作为对比例一-1、对比例二-1。

实施例四-1至实施例七-1以及对比例一-1至二-1的各性能测试结果如下表二所示：

表二、实施例四-1至实施例七-1以及对比例一-1至二-1的各性能测试结果

表

性能/例子	实施例四-1	实施例五-1	实施例六-1	实施例七-1	对比例一-1	对比例二-1
粘接性能 (N/mm)	1.49	1.29	1.37	1.54	0.95	1.08
耐锡焊性能	OK	OK	OK	OK	NG	OK
Dk (10GHZ)	2.92	2.79	2.85	3.12	2.81	2.89
Df (10GHZ)	0.0035	0.0029	0.0028	0.0036	0.0033	0.0031

表中的粘接性能通过剥离强度的测试获取，而剥离强度的测试具体为：按照 IPC-TM-650-2.4.8 测试规范，将样品裁成 3.18mm 的样条，然后启动实验机，以 50mm/min 的速度在垂直方向上施加拉力，直至最少剥离 25.4mm 的长度，测试进行至少 4 次，之后计算平均值得到粘接性能结果。其中，所用的试验机为深圳三思纵横股份有限公司的电子式万能试验机或其它类型的试验机。

表中的耐锡焊性能通过耐锡焊性能测试，而耐锡焊性能测试进行前，先按照 IPC-TM-650-2.4.13 测试规范将上述覆铜箔单面板（覆铜箔层压板或样品）裁成 50mm×50mm 的样条。

Dk 为介电常数，Df 为介电损耗角正切，测试前先将对应例子以固化后膜厚 50μm 的方式涂布到 PTFE（氟碳固体）上，再在 220℃ 干燥的条件

下固化 20min 后剥离，从而得到膜厚约 50um 的介电测定用样品。

得到介电测定用样品后，按照 IPC-TM-650-2.5.5.10 测试规范，使用市售（市场上销售）的介电常数测试装置测试 10GHz 下的介电常数和介电损耗角正切，其中，介电常数测试装置如空腔共振器型以及 AET 制造的测试设备等。

通过对比可知，实施例四-1 至实施例七-1 以及对比例二-1 的粘接性能和耐锡焊性能均优于对比例一-1，即说明基于实施例三中的苯并噁嗪所制备的覆铜箔层压板中粘接性能和耐锡焊性能均优于现有技术制备的覆铜箔层压板。

实施例十

本实施例提供了一种树脂多层基板的制备方法，具体步骤为：将基于实施例四至实施例七以及对比例一至二制备得到胶粘片，分别重叠在一起，然后在 160-300°C、2-10MPa 压力的条件下压合 1-30min，从而得到树脂多层基板。

其中，基于实施例四至实施例七制备得到的覆铜箔层压板分别作为实施例四-2、实施例五-2、实施例六-2、实施例七-2，而基于对比例一至二制备得到的覆铜箔层压板则作为对比例一-2、对比例二-2。

实施例四-2 至实施例七-2 以及对比例一-2 至二-2 的粘接性能测试结果如下表三所示：

表三、实施例四-2 至实施例七-2 以及对比例一-2 至二-2 的粘接性能测试结果表

性能/ 例子	实施例 四-2	实施例 五-2	实施 例六-2	实施 例七-2	对比例 一-2	对比例 二-2
粘接性 能 (N/mm)	1.32	1.09	1.25	1.46	0.57	0.98

表中的粘接性能通过剥离强度的测试获取，而剥离强度的测试具体为：按照 IPC-TM-650-2.4.8 测试规范，将样品裁成 3.18mm 的样条，然后启动

实验机,以 50mm/min 的速度在垂直方向上施加拉力,直至最少剥离 25.4mm 的长度,测试进行至少 4 次,之后计算平均值得到粘接性能结果。其中,所用的试验机为深圳三思纵横股份有限公司的电子式万能试验机或其它类型的试验机。

通过对比可知,实施例四-2 至实施例七-2 以及对比例二-2 的粘接性能优于对比例一-2,即说明基于实施例三中的苯并噁嗪所制备的树脂多层基板中粘接性能优于现有技术制备的树脂多层基板。

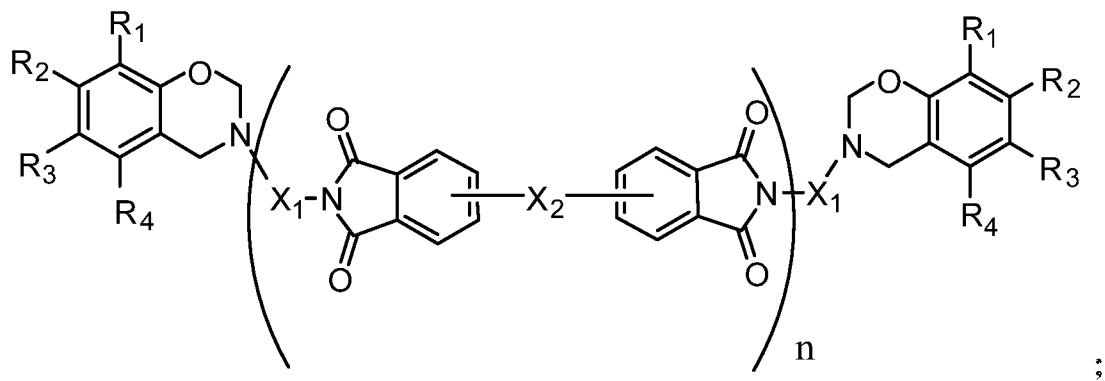
以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种树脂组合物，其特征在于，所述树脂组合物由如下组分组成：
苯并噁嗪，所述苯并噁嗪为伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物、醛类化合物以及单官能酚类化合物的合成产物；以及，

混合树脂，所述混合树脂为含有两个或两个以上官能团的环氧树脂、马来酰亚胺树脂以及氰酸酯树脂中的一种或多种；所述混合树脂的质量分数为所述苯并噁嗪的 0.1%-70%。

2、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述苯并噁嗪的分子式如下：



其中： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立的选自-H 和烷基、烷氧基、环烷基、芳香基，且其中至少一个基团为-H； X_1 为主链或侧链含有长链结构的烷基或/和烷氧基； X_2 为单键的烷基、醚基、烷氧基、烷基酯基、羰基、砜基以及硫醚基中的一种或多种。

3、如权利要求 2 所述的树脂组合物，其特征在于，所述苯并噁嗪的分子式中 X_1 为碳原子数为 5-30 之间的烷基和烷氧基。

4、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物的分子量为 $M_n 1000-50000$ 。

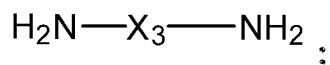
5、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物为四羧酸二酐和柔性二胺的反应产物，所述四羧酸二酐中的二酐和所述柔性二胺中的二胺的摩尔比为 1: 1.01-1: 1.1。

6、如权利要求 5 所述的树脂组合物，其特征在于，所述四羧酸二酐为

3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、4, 4'-联苯醚二酐、3, 3', 4, 4'-二苯酮四羧酸二酐、六氟二酐以及双酚 A 型二醚二酐中的一种或多种。

7、如权利要求 6 所述的树脂组合物，其特征在于，所述柔性二胺为主链或侧链含有柔性长链结构的二胺和芳香族二胺的混合物，所述主链或侧链含有柔性长链结构的二胺和所述芳香族二胺的摩尔比为 1: 9-10: 0。

8、如权利要求 7 所述的树脂组合物，其特征在于，所述主链或侧链含有柔性长链结构的二胺的分子式如下：



其中：X₃ 为主链或侧链含有长链结构的烷基或/和烷氧基；

所述芳香族二胺为间苯二胺、4, 4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、1, 3-双(3-氨基苯氧基)苯、1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯以及 1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯中的任意一种。

9、如权利要求 8 所述的树脂组合物，其特征在于，所述主链或侧链含有柔性长链结构的二胺的分子式中 X₃ 为碳原子数为 5-30 的烷基和烷氧基。

10、如权利要求 8 所述的树脂组合物，其特征在于，所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物的制备方法包括如下步骤：

S1、在氮气保护的条件下，将所述柔性二胺溶解在溶剂中以形成第一混合溶剂；

S2、往所述第一混合溶剂中逐步加入所述四羧酸二酐，并使其在第一预设温度的条件下，持续反应第一预设时间以形成第二混合溶剂；

S3、往所述第二混合溶剂中加入催化剂或带水剂，并使其在第二预设温度的条件下，持续反应第二预设时间，之后析出或干燥后得到所述伯胺封端的柔性聚酰亚胺齐聚物。

11、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述醛类化合物包括甲醛和/或多聚甲醛。

12、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述单官能酚类化合物为苯酚、甲基苯酚以及乙基苯酚中的任意一种。

13、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述环氧树脂为酚醛型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、脂环族环氧树脂、硅烷改性环氧树脂、二氧化乙烯基环氧树脂、环氧化聚丁二烯环氧树脂、三官能环氧树脂以及四缩水甘油基环氧树脂中的任意一种。

14、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述马来酰亚胺树脂中的马来酰亚胺为间亚苯基双马来酰亚胺、4, 4-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4, 4-二苯基醚双马来酰亚胺以及 N, N-间苯撑双马来酰亚胺中的任意一种。

15、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，所述氰酸酯树脂中的氰酸酯为双酚 A 氰酸酯、双酚 E 氰酸酯、双酚 F 氰酸酯、双酚 M 氰酸酯、四甲基双酚 A 氰酸酯以及双环戊二烯氰酸酯中的任意一种。

16、一种胶粘剂，其特征在于，所述胶粘剂包括权利要求 1 至 15 任意一项所述的树脂组合物、固化促进剂以及有机溶剂。

17、如权利要求 16 所述的胶粘剂，其特征在于，所述固化促进剂为咪唑、1-甲基咪唑、1, 2-二甲基咪唑、甲酸、乙酸、丙酸、苯胺、苄胺、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮以及过氧化叔丁酯中的一种或多种。

18、如权利要求 16 所述的胶粘剂，其特征在于，所述有机溶剂为甲苯、二甲苯、二氧六环、四氢呋喃、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、环己酮、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺以及 N-甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

19、如权利要求 16 所述的胶粘剂，其特征在于，所述胶粘剂应用于膜状胶粘材料、胶粘层、胶粘片、带树脂的铜箔、覆铜箔层压板以及树脂多层基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/121745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 179/04(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 7/25(2018.01)i; C09J 7/30(2018.01)i; C09J 179/08(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J179/-, C09J163/-, C09J7/-, B32B7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, WPABSC, ENTXT, VEN, CNKI, STN: 苯并噁嗪, 苯并恶嗪, 伯胺, 聚酰亚胺, 齐聚物, 醛, 酚, 环氧树脂, 马来酰亚胺树脂, 氰酸酯, 四羧酸二酐, 二胺, 联苯醚二酐, 四酸二酐, 六氟二酐, 二酐二酐, 胶粘剂, 粘合剂, benzoxazine, primary amine, polyimide, aldehyde, phenolic, maleimide, epoxy resin, cyanate ester resin, adhesive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106103519 A (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS LLC.) 09 November 2016 (2016-11-09) claims 1, 5 and 16	1-19
A	CN 104725781 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 June 2015 (2015-06-24) description, paragraphs 7 and 26	1-19
A	CN 106750289 A (JIANGSU UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 14-20	1-19
A	CN 108148077 A (CHANGSHA NEW MATERIALS INDUSTRY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 12 June 2018 (2018-06-12) claims 1, 2 and 10	1-19
A	JP 2004217941 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 05 August 2004 (2004-08-05) description, paragraphs 8-9	1-19
A	JP 2017165827 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 21 September 2017 (2017-09-21) description, paragraphs 8-15	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2022

Date of mailing of the international search report

28 December 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/121745

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	106103519	A	09 November 2016	EP	3110864	A1	04 January 2017
				JP	2017506682	A	09 March 2017
				RU	2016137973	A	29 March 2018
				KR	20160127094	A	02 November 2016
				US	2017008994	A1	12 January 2017
				CA	2939031	A1	03 September 2015
				WO	2015130464	A1	03 September 2015
CN	104725781	A	24 June 2015	None			
CN	106750289	A	31 May 2017	None			
CN	108148077	A	12 June 2018	None			
JP	2004217941	A	05 August 2004	None			
JP	2017165827	A	21 September 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/121745

A. 主题的分类

C09J 179/04(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 7/25(2018.01)i; C09J 7/30(2018.01)i; C09J 179/08(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09J179/-, C09J163/-, C09J7/-, B32B7/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNXT, WPABSC, ENTXT, VEN, CNKI, STN: 苯并噁嗪, 苯并恶嗪, 伯胺, 聚酰亚胺, 齐聚物, 醛, 酚, 环氧树脂, 马来酰亚胺树脂, 氰酸酯, 四羧酸二酐, 二胺, 联苯醚二酐, 四酸二酐, 六氟二酐, 二醚二酐, 胶粘剂, 粘合剂, benzoxazine, primary amine, polyimide, aldehyde, phenolic, maleimide, epoxy resin, cyanate ester resin, adhesive

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106103519 A (亨斯迈先进材料美国有限责任公司) 2016年11月9日 (2016 - 11 - 09) 权利要求1、5、16	1-19
A	CN 104725781 A (广东生益科技股份有限公司) 2015年6月24日 (2015 - 06 - 24) 说明书第7、26段	1-19
A	CN 106750289 A (江苏大学) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第14-20段	1-19
A	CN 108148077 A (长沙新材料产业研究院有限公司) 2018年6月12日 (2018 - 06 - 12) 权利要求1、2、10	1-19
A	JP 2004217941 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2004年8月5日 (2004 - 08 - 05) 说明书第8-9段	1-19
A	JP 2017165827 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 2017年9月21日 (2017 - 09 - 21) 说明书第8-15段	1-19

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年12月19日

国际检索报告邮寄日期

2022年12月28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

王芳

电话号码 86-(10)-53962276

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/121745

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106103519	A	2016年11月9日	EP	3110864	A1	2017年1月4日
				JP	2017506682	A	2017年3月9日
				RU	2016137973	A	2018年3月29日
				KR	20160127094	A	2016年11月2日
				US	2017008994	A1	2017年1月12日
				CA	2939031	A1	2015年9月3日
				WO	2015130464	A1	2015年9月3日
CN	104725781	A	2015年6月24日	无			
CN	106750289	A	2017年5月31日	无			
CN	108148077	A	2018年6月12日	无			
JP	2004217941	A	2004年8月5日	无			
JP	2017165827	A	2017年9月21日	无			