



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106916268 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 04

(21) 申请号 201511005961. 2

B32B 27/04(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 25

B32B 27/18(2006. 01)

(71) 申请人 广东生益科技股份有限公司

B32B 27/20(2006. 01)

地址 523808 广东省东莞市松山湖高新技术  
产业开发区工业西路 5 号

B32B 27/42(2006. 01)

B32B 27/38(2006. 01)

H05K 1/03(2006. 01)

(72) 发明人 袁嫦娥 罗鸿运

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 侯潇潇

(51) Int. Cl.

C08G 8/32(2006. 01)

C08J 5/24(2006. 01)

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 61/14(2006. 01)

C08K 5/3432(2006. 01)

C08K 7/14(2006. 01)

B32B 15/098(2006. 01)

B32B 15/20(2006. 01)

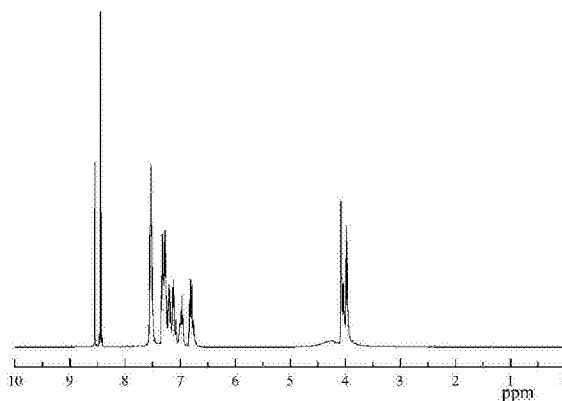
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

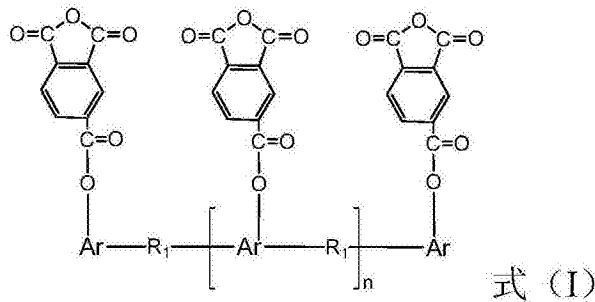
一种酸酐改性线性酚醛树脂、制备方法及应用

(57) 摘要

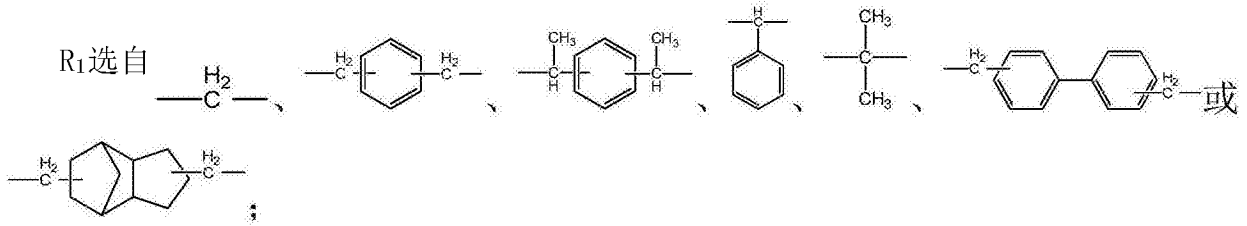
本发明涉及一种酸酐改性线性酚醛树脂,所述酸酐改性线性酚醛树脂具有式(I)的结构,其中,Ar选自被C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的烷基或C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的烷氧基取代的苯环或萘环;n为1~10的整数。本发明将酸酐基团引入到线性酚醛树脂的侧链中,既拥有酚醛树脂提供的优良耐热性、高玻璃化转变温度,又结合了酸酐固化环氧的低收缩、高T<sub>g</sub>、高耐热性以及优异的介电性能;获得了能够用于覆铜板的酚醛型酸酐树脂,其具有良好的介电性能,耐蚀热性能、低吸水性等性能。



1. 一种酸酐改性线性酚醛树脂, 其特征在于, 所述酸酐改性线性酚醛树脂具有式(I)的结构:

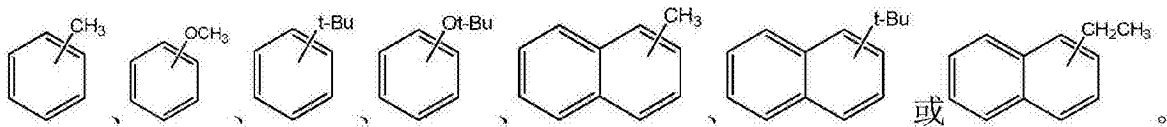


其中, Ar选自被C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的烷基或C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的烷氧基取代的苯环或萘环;



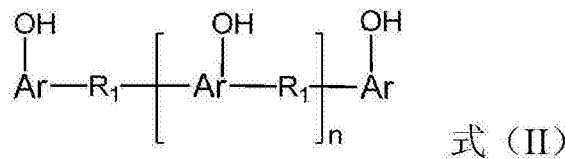
n为1~10的整数。

2. 如权利要求1所述的酸酐改性线性酚醛树脂, 其特征在于, Ar选自



3. 一种如权利要求1或2所述的酸酐改性线性酚醛树脂的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括如下步骤:

在无水溶剂中, 加入氯化偏苯三酸酐与具有式(II)结构的线性酚醛树脂, 在缚酸剂作用下, 升温至第一温度进行第一反应, 随后继续升温至第二温度继续进行第二反应, 得到式(I)结构的酚醛树脂;



其中, Ar、R<sub>1</sub>和n具有与权利要求1或2相同的意义。

4. 如权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、二氯甲烷、丁酮或四氢呋喃中的任意1种或者至少2种的混合物;

优选地, 所述第一反应温度为0~60℃; 第一反应的时间为2~10h, 优选2.4~9.4h, 进一步优选2.8~8.8h;

优选地, 所述第二反应温度为20~120℃, 优选25~115℃, 进一步优选30~110℃; 第二反应时间为2~24h, 优选3~23h, 进一步优选4~22h。

优选地, 所述缚酸剂为有机碱或无机碱; 所述有机碱选自吡啶和/或三乙胺; 所述无机碱选自无水碳酸钾和/或无水碳酸钠。

5. 一种树脂组合物, 其特征在于, 所述树脂组合物含有权利要求1或2所述的酸酐改性

线性酚醛树脂；

优选地，所述树脂组合物还包括环氧树脂；

优选地，所述环氧树脂选自苯酚酚醛型环氧、甲基苯酚酚醛型环氧、双酚A型酚醛环氧、双环戊二烯环氧、联苯环氧、萘系环氧树脂、含磷环氧树脂、含硅环氧树脂、缩水甘油醚型环氧树脂、脂环族类环氧树脂、聚乙二醇型环氧树脂、四苯酚乙烷四缩水甘油醚或三酚甲烷型环氧树脂中的任意1种或者至少2种的混合物；

优选地，所述树脂组合物还包括无机填料；

优选地，所述热固性树脂组合物还包含阻燃剂；

优选地，所述热固性树脂组合物还包含固化促进剂。

6. 一种树脂胶液，其特征在于，所述树脂胶液为将权利要求5所述的树脂组合物溶解或分散在溶剂中得到。

7. 一种预浸料，其特征在于，所述预浸料包括增强材料，及通过浸渍干燥后附着在其上的如权利要求5所述的树脂组合物。

8. 一种覆铜板，其特征在于，所述覆铜板含有至少一张如权利要求7所述的预浸料。

9. 一种绝缘板，其特征在于，所述绝缘板含有至少一张如权利要求7所述的预浸料。

10. 一种印制电路板，其特征在于，所述印制电路板含有至少一张如权利要求7所述的预浸料。

## 一种酸酐改性线性酚醛树脂、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于覆铜板技术领域,涉及一种酸酐改性线性酚醛树脂、制备方法及应用,进一步涉及一种含有偏苯三酸酐基团的改性线性酚醛树脂、制备方法及其热固性树脂组合物、预浸料和层压板。

### 背景技术

[0002] 环氧树脂组合物的作业性良好,并且其固化物具有优异的电特性、耐热性、粘接性、耐湿性等,因此被广泛用于电气电子部件、构造用材料、粘接剂、涂料等领域中。但是,近年来,伴随着半导体密封材料、层叠板等电气电子领域中的技术的进展,对环氧树脂组合物要求进一步提高各种特性。

[0003] 在半导体密封领域,随着该半导体的变迁,基板(基板自身或其周边材料)逐渐薄层化、堆叠化、系统化、三维化而变复杂,要求非常高水平的耐热性。

[0004] 此外,为了实现高速通信,对半导体周边材料要求优良的介电特性。在这样的领域中,特别是对于服务器等的网络基板而言,要求在高频下的介电特性。对于逐年持续进化的网络环境而言,介电特性中尤其重要的是低介电损耗角正切。

[0005] 虽然酚醛树脂固化环氧具有高耐热易加工等优点,但是随着无线传输产品的蓬勃发展及高频传输技术的跃进,现有环氧树脂及酚醛树脂系统的材料已无法满足进阶的应用,特别是高频印刷电路板的需求。因为酚醛固化环氧后会产生极性大的二次羟基,不仅增加固化物的吸水率,也会大大影响其介电性能,因此高频高速领域中几乎不会用到酚醛固化剂。

[0006] 而大分子酸酐固化环氧已经广泛应用于覆铜板领域,比如聚苯乙烯马来酸酐,其固化物具有高玻璃化转变温度,耐热性好,介电性能优良等优点。酸酐固化环氧具有低收缩率,高玻璃化转变温度,高耐热性,加工性优良等优点。并且,酸酐基团固化环氧不产生极性大的二次羟基,从而使得固化物具有良好的介电性能。活性酯基团固化环氧同样已经成为覆铜板配方中的常用方法。

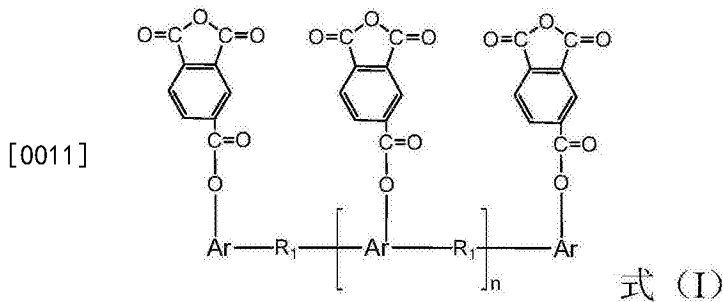
[0007] 大分子酸酐固化环氧已经广泛应用于覆铜板领域,比如聚苯乙烯马来酸酐,其固化物具有高玻璃化转变温度,耐热性好,介电性能优良等优点。酚醛树脂酸酐化的研究鲜见报道。

[0008] 本领域需要开发一种吸水率低,且介电性能良好的酚醛树脂。

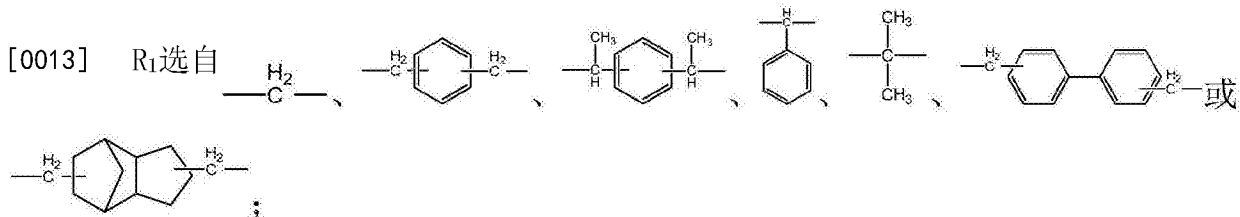
### 发明内容

[0009] 针对酚醛树脂存在的吸水率高,介电性能差的问题,本发明的目的之一在于提供一种结合酸酐与酚醛树脂固化环氧的优点,可提供同时保持优良的介电特性和耐热性优良的固化物。

[0010] 第一方面,本发明提供了一种酸酐改性线性酚醛树脂,所述酸酐改性线性酚醛树脂具有式(I)的结构:



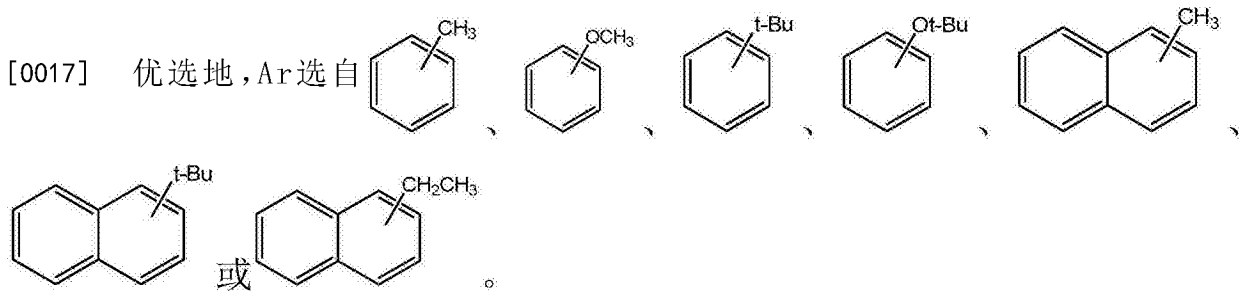
[0012] 其中,Ar选自被C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的烷基或C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的烷氧基取代的苯环或萘环;



[0014] n为1~10的整数,例如2、3、4、5、6、7、8、9。

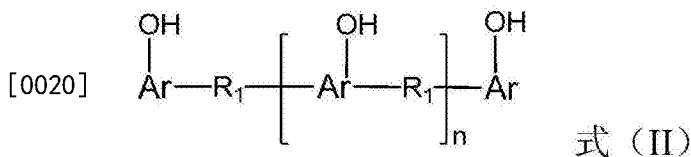
[0015] n为重复单元的个数,其范围可从固化物的耐热性等性能的改善需求出发进行选择,本领域技术人员可以通过掌握的专业知识进行控制。

[0016] 本发明同时结合了酚醛树脂高耐热和酸酐基团芳香酯基固化环氧不产生二次羟基的特点,并能与各种环氧搭配,具有较大应用价值,获得了低吸水率和优良介电性能的酚醛树脂。



[0018] 本发明第二方面是提供一种如第一方面所述的酸酐改性线性酚醛树脂的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0019] 在无水溶剂中,加入氯化偏苯三酸酐与具有式(II)结构的线性酚醛树脂,在缚酸剂作用下,升温至第一温度进行第一反应,随后继续升温至第二温度继续进行第二反应,得到式(I)结构的酸酐改性线性酚醛树脂;



[0021] 其中,Ar、R<sub>1</sub>和n具有与权利要求1或2相同的意义;

[0022] 优选地,所述溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、二氯甲烷、丁酮或四氢呋喃中的任意1种或者至少2种的混合物;所述混合物示例性的可以是N,N-二甲基甲酰胺和丁酮的组合,四氢呋喃和丙酮的组合,丙酮、二氯甲烷和N,N-二甲基甲酰胺的组合,二氯甲烷、丁酮和四氢呋喃的组合等。

[0023] 优选地,所述第一反应温度为0~60℃,例如5℃、10℃、14℃、22℃、29℃、35℃、42℃、47℃、50℃、53℃、58℃等;第一反应的时间为2~10h,例如3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h等,优选2.4~9.4h,进一步优选2.8~8.8h。

[0024] 优选地,所述第二反应温度为20~120℃,例如25℃、30℃、34℃、42℃、49℃、55℃、62℃、67℃、70℃、78℃、85℃、93℃、99℃等,优选25~115℃,进一步优选30~110℃;第二反应时间为2~24h,例如3h、8h、14h、19h、23h等,优选3~23h,进一步优选4~22h。

[0025] 优选地,所述缚酸剂为有机碱或无机碱;所述有机碱选自吡啶和/或三乙胺;所述无机碱选自无水碳酸钾和/或无水碳酸钠。

[0026] 本发明第三方面提供了一种树脂组合物,所述树脂组合物含有第一方面所述的酸酐改性线性酚醛树脂。

[0027] 所述树脂组合物中还可以含有环氧树脂、固化促进剂、无机填料、阻燃剂等组分,本领域技术人员可以根据实际需求添加,其中环氧树脂与酸酐改性线性酚醛树脂的添加比例,以酸酐改性线性酚醛树脂完全固化环氧树脂为宜。

[0028] 所述环氧树脂选自苯酚酚醛型环氧、甲基苯酚酚醛型环氧、双酚A型酚醛环氧、双环戊二烯环氧、联苯环氧、萘系环氧树脂、含磷环氧树脂、含硅环氧树脂、缩水甘油醚型环氧树脂、脂环族类环氧树脂、聚乙二醇型环氧树脂、四苯酚乙烷四缩水甘油醚或三酚甲烷型环氧树脂中的任意1种或者至少2种的混合物。

[0029] 所述固化促进剂选自咪唑类或吡啶类化合物,所述咪唑类化合物优选为2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑或2-十一烷基咪唑、4-二甲氨基吡啶中的任意1种或者至少2种的混合物;所述吡啶类化合物优选为带有8个以下碳原子的支链或直链烷烃取代基的吡啶、苯基吡啶或联吡啶等中的任意1种或者至少2种的混合物。

[0030] 所述无机填料选自氢氧化铝、勃姆石、二氧化硅、滑石粉、云母、硫酸钡、立德粉、碳酸钙、硅灰石、高岭土、水镁石、硅藻土、膨润土、或浮石粉中的任意1种或者至少2种的混合物。

[0031] 所述阻燃剂选自卤系阻燃剂、磷系阻燃剂或无机阻燃剂中的任意1种或至少2种的组合;所述无卤阻燃剂为三(2,6-二甲基苯基)膦、10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯、10-苯基-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、苯氧基膦腈化合物、硼酸锌、氮磷系膨胀型、有机聚合物阻燃剂、含磷酚醛树脂或含磷双马来酰亚胺中的任意1种或者至少2种的混合物。

[0032] 作为本发明所述酸酐改性线性酚醛树脂组合物之一的制备方法,可以通过公知的方法配合、搅拌、混合所述的聚酚醛型酸酐树脂、固化促进剂、环氧树脂、填料等进行搅拌制备得到。

[0033] 本发明第四方面是提供一种树脂胶液,所述树脂胶液为将第三方面所述的树脂组合物溶解或分散在溶剂中得到。

[0034] 本发明对于用于树脂胶液中的溶剂,没有特别限定,作为示例性的实例,可以举出乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙二醇-甲醚、卡必醇、丁基卡必醇等醚类,丙酮、丁酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类,甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃类,乙氧基乙基乙酸酯、醋酸乙酯等酯类,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等含氮类溶剂。

[0035] 所述用于树脂胶液中的溶剂可以单独使用一种,也可以两种或者两种以上混合使用,优选丙酮、丁酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮、环己酮等酮类溶剂单独使用或混合使用。所述溶剂的使用量本领域技术人员可以根据自己的需求和经验来选择,使得到的树脂胶液达到适于所需的粘度即可。

[0036] 在所述的树脂组合物溶解或分散在溶剂的过程中,可以添加乳化剂。通过乳化剂进行分散,可以使无机填料等在胶液中分散均匀。

[0037] 本发明第五方面是提供一种预浸料,所述预浸料包括增强材料,及通过浸渍干燥后附着在其上的第三方面所述的树脂组合物。

[0038] 本发明所述增强材料如碳纤维,玻璃纤维布或芳族聚酰胺纤维及无纺布。碳纤维示例性的选自日本东丽公司的T300、T700、T800,芳香族聚酰胺纤维示例性的选自Kevlar纤维,玻璃纤维布示例性的选自7628玻纤布、2116玻纤布。

[0039] 本发明第六方面是提供一种覆铜板,所述覆铜板含有至少一张如第五方面所述的预浸料。

[0040] 覆铜板的制备为已有技术,所属领域的技术人员完全有能力根据现有技术中所公开的覆铜板的制备技术,制备得到本发明所述覆铜板。将所述覆铜板应用于印刷电路板的制备时,具有优越的电气性质,其符合高速化和高频化的需求。

[0041] 本发明第七方面是提供一种绝缘板,所述绝缘板含有至少一张如第五方面所述的预浸料。

[0042] 本发明第八方面是提供一种印制电路板,所述印制电路板含有至少一张如第五方面所述的预浸料。

[0043] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0044] (1)本发明将酸酐基团引入到线性酚醛树脂的侧链中,既拥有酚醛树脂提供的优良耐热性、高玻璃化转变温度,又结合了酸酐固化环氧的低收缩、高T<sub>g</sub>、高耐热性以及优异的介电性能;获得了能够用于覆铜板的酚醛树脂,其具有良好的介电性能,耐蚀热性能、低吸水性,玻璃化转变温度(166~206℃,最高205.3℃)等性能;

[0045] (2)由于偏苯三酸酐基团中含有芳香酯基,固化过程可同时通过活性酯基团固化环氧,与环氧树脂发生交联反应不会生成极性大的羟基,进一步保证了热固性树脂组合物的优异。

## 附图说明

[0046] 图1为制备实施例3提供的酸酐树脂c的核磁谱图。

## 具体实施方式

[0047] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0048] 本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0049] 制备实施例1

[0050] 将23重量份苯酚甲醛型酚醛树脂与1000mL无水四氢呋喃于装有搅拌器、滴液漏斗、温度计和导气管(通氮气)的反应釜中搅拌直至完全溶解成均匀的溶液,持续通氮气0.5

~1小时除去反应釜中的水汽,同时使反应釜内温度保持60℃以下,然后加入30重量份无水碳酸钾。47重量份氯化偏苯三酸酐的无水四氢呋喃溶液于滴液漏斗中缓慢加入反应釜,滴加完毕后保持反应釜内60℃以下,搅拌3~5小时,然后把滴液漏斗改成回流冷凝管,升温至90~110℃回流反应12~22小时。反应结束后先把树脂过滤除去固体,接着通过减压蒸馏除去四氢呋喃,得到苯酚甲醛型酸酐树脂(记为酸酐树脂a),该酸酐树脂的官能团当量根据投入比为279g/eq.,相对于酚羟基的酯化率为100%。

#### [0051] 制备实施例2

[0052] 将34重量份双环戊二烯型酚醛树脂与1000mL无水四氢呋喃于装有搅拌器、滴液漏斗、温度计和导气管(通氮气)的反应釜中搅拌直至完全溶解成均匀的溶液,持续通氮气0.5~1小时除去反应釜中的水汽,同时使反应釜内温度保持60℃以下,然后加入26重量份无水碳酸钾。40重量份氯化偏苯三酸酐的无水四氢呋喃溶液于滴液漏斗中缓慢加入反应釜,滴加完毕后保持反应釜内60℃以下,搅拌5小时,然后把滴液漏斗改成回流冷凝管,升温至90~110℃回流反应12~22小时。反应结束后先把树脂过滤除去固体,接着通过减压蒸馏除去四氢呋喃,得到双环戊二烯型酸酐树脂(记为酸酐树脂b),该酸酐树脂的官能团当量根据投入比为359g/eq.,相对于酚羟基的酯化率为100%。

#### [0053] 制备实施例3

[0054] 将37重量份联苯型酚醛树脂与1000mL无水四氢呋喃于装有搅拌器、滴液漏斗、温度计和导气管(通氮气)的反应釜中搅拌直至完全溶解成均匀的溶液,持续通氮气0.5~1小时除去反应釜中的水汽,同时使反应釜内温度保持20℃以下,然后加入25重量份无水碳酸钾。38重量份氯化偏苯三酸酐的无水四氢呋喃溶液于滴液漏斗中缓慢加入反应釜,滴加完毕后保持反应釜内60℃以下,搅拌5小时,然后把滴液漏斗改成回流冷凝管,升温至90~110℃回流反应12~22小时。反应结束后先把树脂过滤除去固体,接着通过减压蒸馏除去四氢呋喃,得到联苯型酸酐树脂(记为酸酐树脂c),该酸酐树脂的官能团当量根据投入比为389g/eq.,相对于酚羟基的酯化率为100%。

[0055] 图1给出了酸酐树脂c的核磁谱图:1H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)核磁图谱为:3.8~4.3(亚甲基的氢),6.6~6.8(苯酚环上酚羟基邻位和对位的氢),6.9~7.3(联苯环上的氢),8.3~8.6(偏苯三酸酐基苯环上的氢)。

#### [0056] 应用实施例1

[0057] 将44重量份实施例1制备的酸酐树脂a(苯酚甲醛型酸酐树脂)、56重量份的双环戊二烯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。

[0058] 玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。

[0059] 在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表一所示。

#### [0060] 应用实施例2

[0061] 将32重量份实施例1制备的酸酐树脂a(苯酚甲醛型酸酐树脂)、68重量份的联苯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表一所示。

#### [0062] 应用实施例3

[0063] 将39重量份实施例2制备的酸酐树脂b(双环戊二烯型酸酐树脂)、61重量份的双环戊二烯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表一所示。

[0064] 应用实施例4

[0065] 将38重量份实施例2制备的酸酐树脂b(双环戊二烯型酸酐树脂)、62重量份的联苯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表一所示。

[0066] 应用实施例5

[0067] 41重量份实施例3制备的酸酐树脂c(联苯型酸酐树脂)、59重量份的双环戊二烯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表一所示。

[0068] 应用实施例6

[0069] 将40重量份实施例3制备的酸酐树脂c(联苯型酸酐树脂)、60重量份的联苯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表一所示。

[0070] 应用对比例1

[0071] 将28重量份苯酚甲醛型酚醛树脂、72重量份的双环戊二烯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表二所示。

[0072] 应用对比例2

[0073] 将27重量份苯酚甲醛型酚醛树脂、73重量份的联苯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表二所示。

[0074] 应用对比例3

[0075] 将40重量份双环戊二烯型酚醛树脂、60重量份的双环戊二烯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表二所示。

[0076] 应用对比例4

[0077] 将39重量份双环戊二烯型酚醛树脂、61重量份的联苯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55~65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在155℃烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力35kg/cm<sup>2</sup>,210℃,120min,即得到覆铜箔层压板。性能测试如表二所示。

$\text{cm}^2$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $120\text{min}$ , 即得到覆铜箔层压板。性能测试如表二所示。

[0078] 应用对比例5

[0079] 将44重量份联苯型酚醛树脂、56重量份的双环戊二烯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55-65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在 $155^\circ\text{C}$ 烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力 $35\text{kg}/\text{cm}^2$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $120\text{min}$ , 即得到覆铜箔层压板。性能测试如表二所示。

[0080] 应用对比例6

[0081] 将43重量份联苯型酚醛树脂、57重量份的联苯型环氧树脂溶于丁酮中,以DMAP作促进剂,制成固含量55-65%的胶液。玻纤布被胶液浸渍后,在 $155^\circ\text{C}$ 烘箱烘干溶剂,即得到半固化片。在所得半固化片两面覆上0.50Z厚的铜箔,固化层压程序为压力 $35\text{kg}/\text{cm}^2$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $120\text{min}$ , 即得到覆铜箔层压板。性能测试如表二所示。

[0082] 实施例和对比例中所用的材料具体如下:

[0083] 苯酚甲醛线性酚醛树脂:2812,韩国迈图。

[0084] 双环戊二烯型酚醛树脂:9110,台湾长春。

[0085] 联苯型酚醛树脂:7851-H,日本明和。

[0086] 联苯型酚醛环氧树脂:NC-3000H,日本化药。

[0087] 双环戊二烯型酚醛环氧树脂:7200-H,日本DIC。

[0088] DMAP:固化促进剂,4-二甲氨基吡啶,广荣化学。

[0089] 性能表征:

[0090] 表1和表2中所涉及参数的检测标准或方法如下:

[0091] (1)玻璃化转变温度( $T_g$ ):使用DSC测试,按照IPC-TM-6502.4.25所规定的DSC测试方法进行测定。

[0092] (2)介电常数和介电损耗因子:按照IPC-TM-6502.5.5.13的方法进行测试,测试频率为10GHz。

[0093] (3)耐浸焊性的评价:将覆铜箔层压板浸渍在温度为 $288^\circ\text{C}$ 的锡炉中直到板材分层起泡,记下该板材分层起泡的时间,此即为该板材耐浸焊性极限。

[0094] (4)剥离强度( $\text{N}/\text{mm}$ ):按照IPC-TM-6502.4.8的方法进行测试。

[0095] (5)热分解温度( $T_d5\%$ ):根据热重分析法(TGA),按照IPC-TM-6502.4.24所规定的TGA方法进行测定。

[0096] 表1 应用实施例提供的覆铜箔层压板的性能测试结果

[0097]

| 性能            | 应用实施例  |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|               | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
| 介电常数 (10 GHz) | 4.00   | 3.71   | 3.75   | 3.67   | 3.56   | 3.62   |
| 介质损耗 (10 GHz) | 0.0123 | 0.0108 | 0.0105 | 0.0102 | 0.0091 | 0.0087 |
| Tg (DSC, °C)  | 205.3  | 199.8  | 186.2  | 168.0  | 177.3  | 166.4  |
| Td (5%)       | 460.7  | 455.2  | 466.0  | 462.5  | 465.1  | 461.0  |
| 剥离强度          | 1.05   | 1.11   | 1.03   | 1.21   | 1.09   | 1.22   |
| 耐浸焊           | >300   | >300   | >300   | >300   | >300   | >300   |

[0098] 表2 应用对比例提供的覆铜箔层压板的性能测试结果

[0099]

| 性能 | 应用比较例 |   |   |   |   |   |
|----|-------|---|---|---|---|---|
|    | 1     | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

[0100]

|               |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 介电常数 (10 GHz) | 4.31   | 3.90   | 3.99   | 3.87   | 3.72   | 3.82   |
| 介质损耗 (10 GHz) | 0.0192 | 0.0177 | 0.0174 | 0.0170 | 0.0152 | 0.0151 |
| Tg (DSC, °C)  | 186.1  | 176.4  | 162.9  | 142.1  | 154.9  | 137.5  |
| Td (5%)       | 420.5  | 411.9  | 425.6  | 421.8  | 422.8  | 417.3  |
| 剥离强度          | 0.84   | 0.88   | 0.81   | 1.00   | 0.88   | 0.99   |
| 耐浸焊           | >300   | >300   | >300   | >300   | >300   | >300   |

[0101] 应用实施例表明含有本发明所合成的酚醛型酸酐树脂的树脂组合物,与未改性的酚醛树脂固化环氧体系(应用对比例)相比,其固化物具有更高的高玻璃化转变温度(166~206°C,最高205.3°C),更优良耐热性及介电性能。因为酚醛固化环氧会产生极性大的二次羟基,因此严重影响固化物的介电性能。而本发明的酚醛型酸酐树脂结构中同时含有酸酐基团与活性酯基团,同时结合了酚醛树脂高耐热和酸酐基团芳香酯基固化环氧不产生二次

羟基的特点,并能与各种环氧搭配,具有较大应用价值。

[0102] 应该注意到并理解,在不脱离后附的权利要求所要求的本发明的精神和范围的情况下,能够对上述详细描述的本发明做出各种修改和改进。因此,要求保护的技术方案的范围不受所给出的任何特定示范教导的限制。

[0103] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

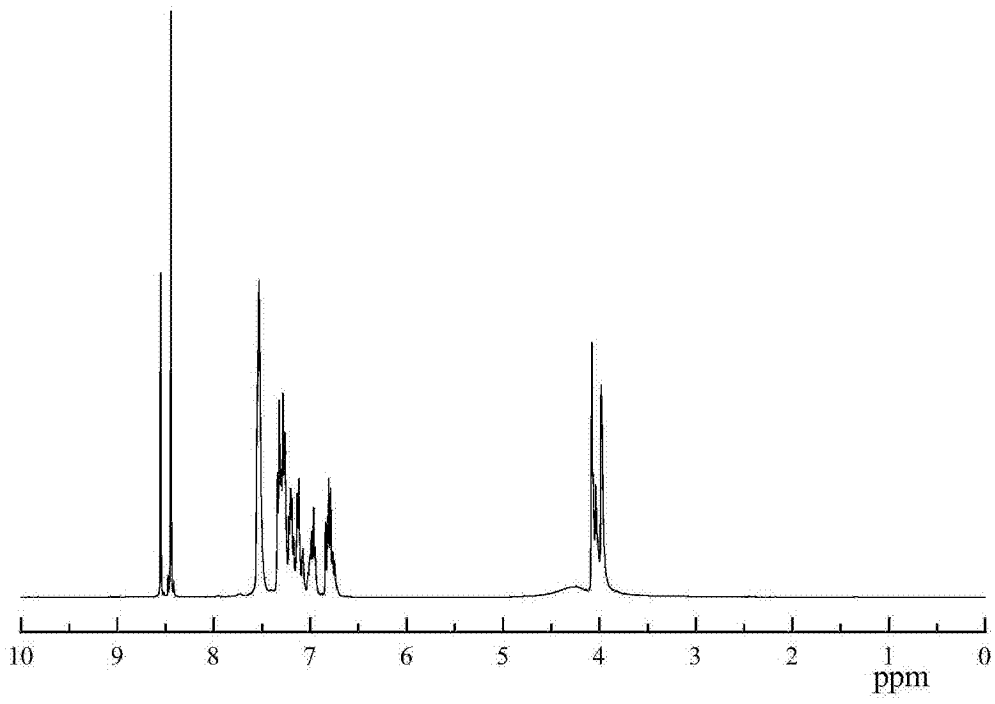


图1