



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106939018 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(21)申请号 201610008214.2

B32B 33/00(2006.01)

(22)申请日 2016.01.04

H05K 1/02(2006.01)

(71)申请人 广东广山新材料股份有限公司

地址 523000 广东省东莞市港口大道(沙田
段)虎门港中心服务区虎门港服务大
楼三楼

(72)发明人 潘庆崇

(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.

C07F 9/6593(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C08K 5/5399(2006.01)

B32B 15/092(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

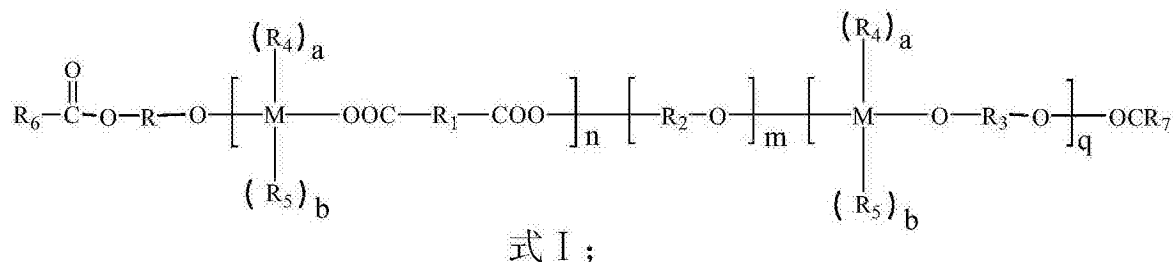
(54)发明名称

一种磷腈化合物、预浸板及复合金属基板

(57)摘要

本发明涉及一种磷腈化合物、塑封料及复合金属基板。该磷腈化合物具有式I所示的分子结构。本发明通过采用特定组成的M基团得到磷腈化合物,其固化物具有低介电性、良好的耐热性和机械性能,是一种具有较大的经济性及环保友好型的低介电材料。

1. 一种磷腈化合物,其特征在于,其具有如式I所示的分子结构:



式I中, R_1 为取代的或未取代的脂肪烃基; R 独立地为取代的或未取代的脂肪烃基、或取代的或未取代的芳香烃基; R_2 、 R_3 独立地为取代的或未取代的脂肪烃基、或取代的或未取代的芳香烃基; R_4 、 R_5 独立地为任意亲核基团; R_6 、 R_7 独立地为满足其化学环境的任意有机基团; M 为环三磷腈基 M_1 、环四以上磷腈基 M_2 或非环状磷腈基 M_3 中的任意一种或其至少两种的组合;

n 、 q 为大于等于零的整数且 n 和 q 不同时为零, m 为大于等于零的整数; a 、 b 为大于等于零的整数,且 $a+b+2$ 等于 M 中磷原子数的2倍。

2. 如权利要求1所述的磷腈化合物,其特征在于, R_1 为取代或未取代的直链烷基或支链烷基或取代或未取代的环烷基;

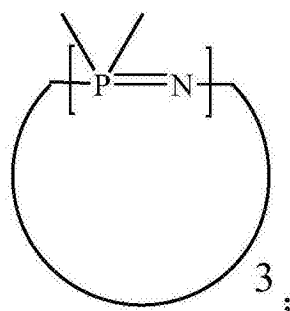
优选地, R 独立地为取代或未取代的直链烷基或支链烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的杂芳基烷基中的任意一种;

优选地, R_2 、 R_3 独立地为取代或未取代的直链烷基或支链烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的杂芳基烷基中的任意一种;

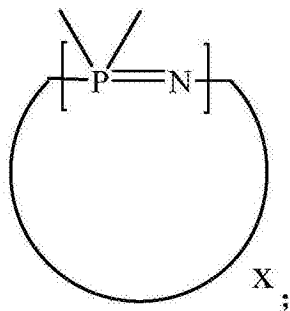
优选地, R_4 、 R_5 独立地为取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的环烷氧基、取代的或未取代的芳氧基、取代或未取代的芳基烷氧基、取代或未取代的烷基芳氧基、取代或未取代的杂芳基烷氧基、取代或未取代的烷基杂芳氧基、取代或未取代的羧酸酯基、取代或未取代的碳酸酯基、取代或未取代的磺酸酯基或取代或未取代的膦酸酯基中的任意一种或至少两种的组合;

优选地, R_6 、 R_7 独立地为取代或未取代的直链烷基或支链烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的杂芳基烷基中的任意一种;

优选地, M_1 结构为:

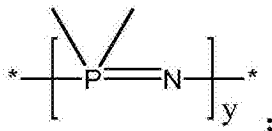


M_2 结构为:



其中, x 大于等于 4;

M_3 结构为:



其中, y 大于等于 3。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的磷腈化合物的制备方法, 其特征在于, 将磷腈氯化物与亲核试剂进行亲核取代反应而得到。

4. 一种环氧树脂组合物, 其特征在于, 包含权利要求 1 或 2 所述的磷腈化合物。

5. 一种预浸板, 其特征在于, 其由如权利要求 4 所述环氧树脂组合物含浸或涂布于基材而成。

6. 根据权利要求 5 所述的预浸板, 其特征在于, 所述基材为玻璃纤维基材、聚酯基材、聚酰亚胺基材、陶瓷基材或碳纤维基材。

7. 一种复合金属基板, 其特征在于, 其包括一张以上如权利要求 5 或 6 所述预浸板依次进行表面覆金属层、重叠、压合而成。

8. 根据权利要求 7 所述的复合金属基板, 其特征在于, 所述表面覆金属层的材质为铝、铜、铁及其任意组合的合金;

优选地, 所述复合金属基板为 CEM-1 覆铜板、CEM-3 覆铜板、FR-4 覆铜板、FR-5 覆铜板、CEM-1 铝基板、CEM-3 铝基板、FR-4 铝基板或 FR-5 铝基板。

9. 一种柔性覆铜板, 其特征在于, 所述柔性覆铜板包含一张以上如权利要求 6 或 7 所述预浸板以及覆于叠合后的预浸板一侧或两侧的铜箔。

10. 一种线路板, 其特征在于, 于权利要求 7 或 8 所述的复合金属基板的表面加工线路而成。

一种磷腈化合物、预浸板及复合金属基板

技术领域

[0001] 本发明属于低介电材料技术领域,尤其涉及一种磷腈化合物、预浸板及复合金属基板。

背景技术

[0002] 以手机、电脑、摄像机、电子游戏机为代表的电子产品、以空调、冰箱、电视影像、音响用品等为代表的家用、办公电器产品以及其他领域使用的各种产品,为了安全,很大部分的产品都要求其具备低介电性和耐热性。

[0003] 就电气性质而言,主要需考虑的因素还包括材料的介电常数以及介电损耗。一般而言,由于基板的讯号传送速度与基板材料的介电常数的平方根成反比,故基板材料的介电常数通常越小越好;另一方面,由于介电损耗越小代表讯号传递的损失越少,故介电损耗较小的材料所能提供的传输质量也较为良好。

[0004] 因此,如何开发出具有低介电常数以及低介电损耗的材料,并将其应用于高频印刷电路板的制造,乃是现阶段印刷电路板材料领域亟待解决的问题。

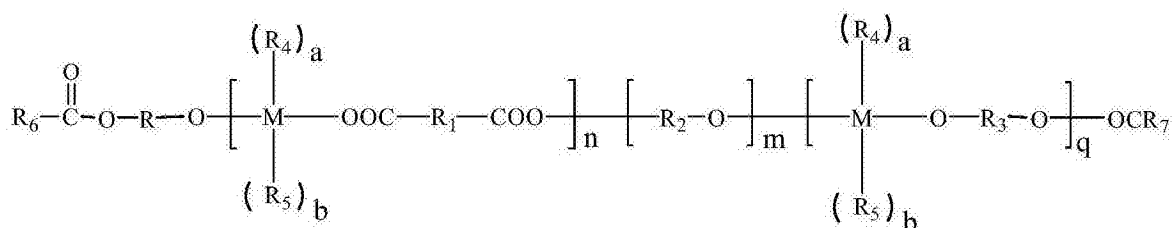
发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明第一方面提供一种磷腈化合物,该磷腈化合物具有低介电性、良好的耐热性和机械性能,而且,该磷腈化合物具有成本低的优势。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0007] 一种磷腈化合物,其具有如式I所示的分子结构:

[0008]



式 I

[0009] 式I中, R_1 为取代的或未取代的脂肪烃基; R 独立地为取代的或未取代的脂肪烃基、或取代的或未取代的芳香烃基; R_2 、 R_3 独立地为取代的或未取代的脂肪烃基、或取代的或未取代的芳香烃基; R_4 、 R_5 独立地为任意亲核基团; R_6 、 R_7 独立地为满足其化学环境的任意有机基团; M 为环三磷腈基 M_1 、环四以上磷腈基 M_2 或非环状磷腈基 M_3 中的任意一种或其至少两种的组合;

[0010] n 、 q 为大于等于零的整数且 n 和 q 不同时为零, m 为大于等于零的整数; a 、 b 为大于等于零的整数,且 $a+b+2$ 等于 M 中磷原子数的2倍。

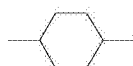
[0011] 例如 n 可以为0、1、2、3、4、5、6、7等, m 为大于等于零的整数,例如0、1、2、3、4、5、6、7等,但是 n 和 q 不同时为零。

[0012] 在本发明中a、b用于表示R₄、R₅基团的个数，R₄、R₅基团与M基团中的磷原子相连。在本发明中a+b+2等于M中磷原子数的2倍，即保证M上磷原子达到化合价为五价的饱和状态。

[0013] 在本发明中，所述满足其化学环境是指能够与其相邻的原子相连，得到稳定的化学连接键。

[0014] 优选地，R₁为取代或未取代的直链烷基或支链烷基或取代或未取代的环烷基。所述的取代基为不含有卤素的任意有机基团，例如烷基、环烷基、烷氧基、换烷氧基、芳基、杂芳基、烷基芳基、杂芳基烷基、羧酸酯基、碳酸酯基、磺酸酯基或膦酸酯基等。

[0015] 具体地，R₁可以为但不限于-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-或



中的任意一种。

[0016] 优选地，R独立地为取代或未取代的直链烷基或支链烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的杂芳基烷基中的任意一种。所述的取代基为不含有卤素的任意有机基团，例如烷基、环烷基、烷氧基、换烷氧基、芳基、杂芳基、烷基芳基、杂芳基烷基、羧酸酯基、碳酸酯基、磺酸酯基或膦酸酯基等。

[0017] 优选地，R₂、R₃独立地为取代或未取代的直链烷基或支链烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的杂芳基烷基中的任意一种。所述的取代基为不含有卤素的任意有机基团，例如烷基、环烷基、烷氧基、换烷氧基、芳基、杂芳基、烷基芳基、杂芳基烷基、羧酸酯基、碳酸酯基、磺酸酯基或膦酸酯基等。

[0018] 优选地，R₄、R₅独立地为取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的环烷氧基、取代的或未取代的芳氧基、取代或未取代的芳基烷氧基、取代或未取代的烷基芳氧基、取代或未取代的杂芳基烷氧基、取代或未取代的烷基杂芳氧基、取代或未取代的羧酸酯基、取代或未取代的碳酸酯基、取代或未取代的磺酸酯基或取代或未取代的膦酸酯基中的任意一种或至少两种的组合。

[0019] 在本发明中，R₆、R₇独立地为取代或未取代的直链烷基或支链烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的杂芳基烷基中的任意一种。

[0020] 本发明所提供的是一种无卤磷腈化合物，因此，在本发明的式I结构中，所有基团以及基团的取代基均不含有卤素。

[0021] 在本发明中，所述亲核试剂即指，可以与卤代磷腈发生亲核取代反应的亲核试剂。在亲核取代反应过程中，亲核试剂脱去离去基团，亲核基团进攻卤代磷腈中的卤素原子，亲核基团和M相连。例如，当采用甲醇CH₃OH作为亲核试剂与卤代磷腈发生亲核取代反应时，CH₃OH脱去H⁺，亲核基团甲氧基CH₃O-取代卤代磷腈中的卤素原子，与磷腈中的-P相连。

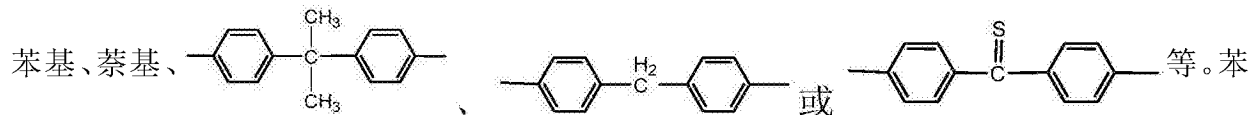
[0022] 在本发明中，取代或未取代的直链烷基或支链烷基优选为取代或未取代的C1~C12(例如C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10或C11)直链烷基或支链烷基，进一步优选C1~C8直链烷基或支链烷基，当碳原子数为1时即为甲基，碳原子数为2时，即为乙基。

[0023] 取代或未取代的环烷基优选为取代或未取代的C3~C12(例如C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10或C11)的环烷基。

[0024] 取代的或未取代的烷氧基优选为取代或未取代的C1~C12(例如C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10或C11)的烷氧基。

[0025] 取代的或未取代的环烷氧基优选为取代或未取代的C3~C12(例如C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10或C11)的环烷氧基。

[0026] 取代或未取代的芳基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)烷基芳基。优选为



基的实例包括联苯基、三联苯基、苯甲基、苯乙基或苯丙基等。

[0027] 取代或未取代的杂芳烷基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)杂芳烷基,优选为五元或六元杂芳基,进一步优选为取代的或未取代的呋喃基或吡啶基。

[0028] 取代或未取代的芳烷基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)芳烷基。

[0029] 取代或未取代的杂芳烷基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)杂芳烷基。

[0030] 取代或未取代的芳氧基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)芳氧基。

[0031] 取代或未取代的芳基烷氧基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)芳基烷氧基。

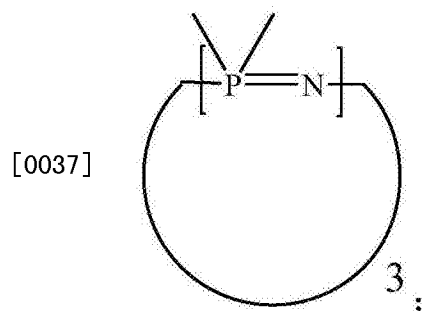
[0032] 取代或未取代的烷基芳氧基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)烷基芳氧基。

[0033] 取代或未取代的杂芳基烷氧基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)杂芳基烷氧基。

[0034] 取代或未取代的烷基杂芳基氧基优选为C7~C13(例如C8、C9、C10、C11或C12)烷基杂芳基氧基。

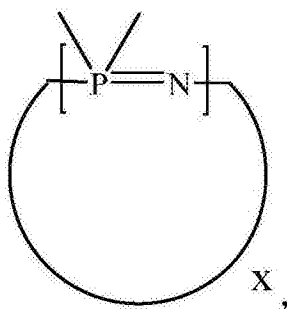
[0035] 本发明所使用的术语“取代的”是指指定原子上的任何一个或多个氢原子被选自指定组的取代基取代,条件是所述指定原子不超过正常价态,并且取代的结果是产生稳定的化合物。当取代基是氧代基团或酮基(即=O)时,那么原子上的2个氢原子被取代。酮取代基在芳香环上不存在。“稳定的化合物”是指能够足够强健地从反应混合物中分离至有效的纯度并配制成有效的化合物。

[0036] 在本发明中,优选地,M₁结构为:



[0038] M₂结构为:

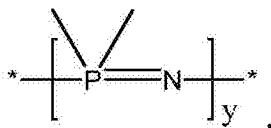
[0039]



[0040] 其中,x大于等于4;

[0041] M₃结构为:

[0042]



[0043] 其中,y大于等于3。

[0044] 注意,M₁、M₂结构式的表示中,所出现符号 , 仅仅是对“环状”结构的一种

示意。M₁、M₂和M₃中  中P原子上连接的键仅代表三者中取代基取代发生在P

原子上,不可理解为甲基的表示。

[0045] 优选地,M表示主要由不饱和磷和氮原子构成的磷氮骨架的基团,即磷腈基团,具体为:M包含至少50wt%的环三磷腈基M₁、至多48wt%的环四以上磷腈基M₂以及至多48wt%的非环状磷腈基M₃。

[0046] 在本发明中,M₁含量至少为50wt%,即M₁含量可以为50wt%~100wt%,M₁为主体成分。当M₁含量为100wt%时,则不含有M₂和M₃。本发明典型但非限制性的M₁的含量可以为50wt%、51wt%、55wt%、58wt%、60wt%、65wt%、70wt%、74wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、92wt%、95wt%、98wt%或100wt%。

[0047] 在本发明中,M₂含量至多为30wt%,即指,M₂含量可以为0~30wt%。当M₂含量为0wt%时,即指,不含有M₂。本发明典型但非限制性的M₂含量可以为0wt%、2wt%、5wt%、8wt%、11wt%、14wt%、16wt%、17wt%、19wt%、20wt%、22wt%、25wt%、27wt%、28wt%或29wt%。

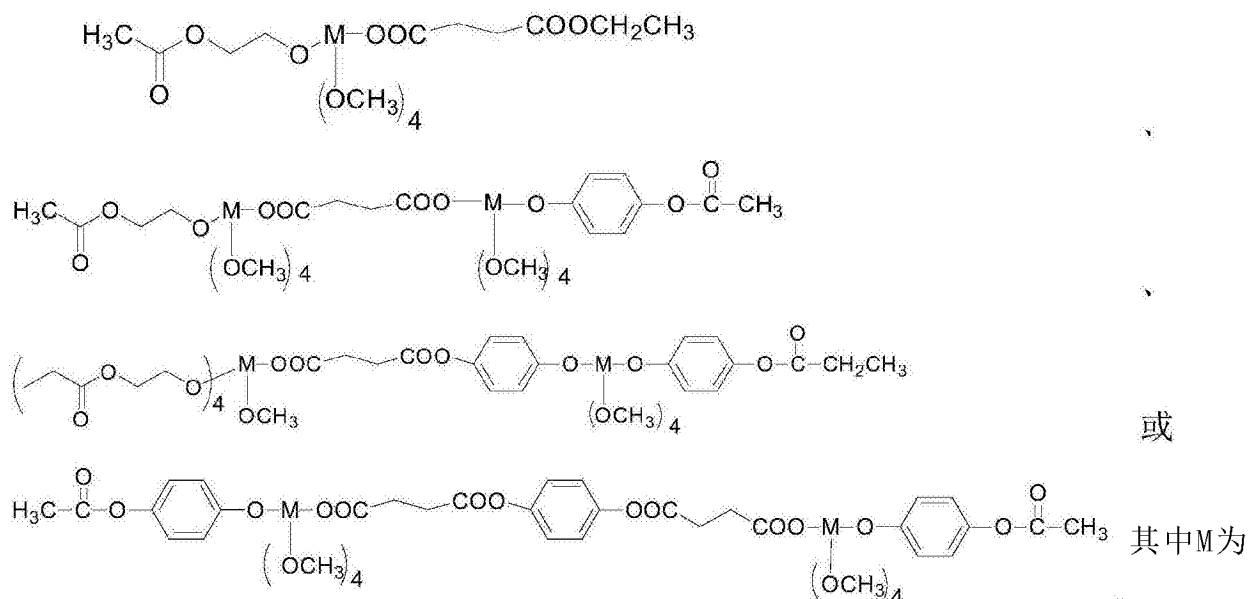
[0048] 在本发明中,M₃含量至多为30wt%,即指,M₃含量可以为0~30wt%。当M₃含量为0wt%时,即指,不含有M₃。本发明典型但非限制性的M₃含量可以为0wt%、2wt%、5wt%、8wt%、10wt%、12wt%、14wt%、16wt%、18wt%、20wt%、23wt%、25wt%、27wt%、28wt%、30wt%、32wt%、35wt%、38wt%、40wt%、43wt%或45wt%。

[0049] 在本发明中,M₁、M₂和M₃质量百分比之和为100%。

[0050] 在本发明中,若M₁含量小于50wt%,或者M₂多于30wt%,则与环氧树脂反应后的生成物在使用中均会损害耐热性、耐水性和机械性能。若M₃含量大于45%,则与环氧树脂反应后的生成物在使用中将有可能因粘度过大而导致使用不便,以及因分子量过大而使其性能受到损害等不良结果。

[0051] 优选地,本发明所述磷腈化合物为具有以下结构的化合物中的一种或至少两种的组合:

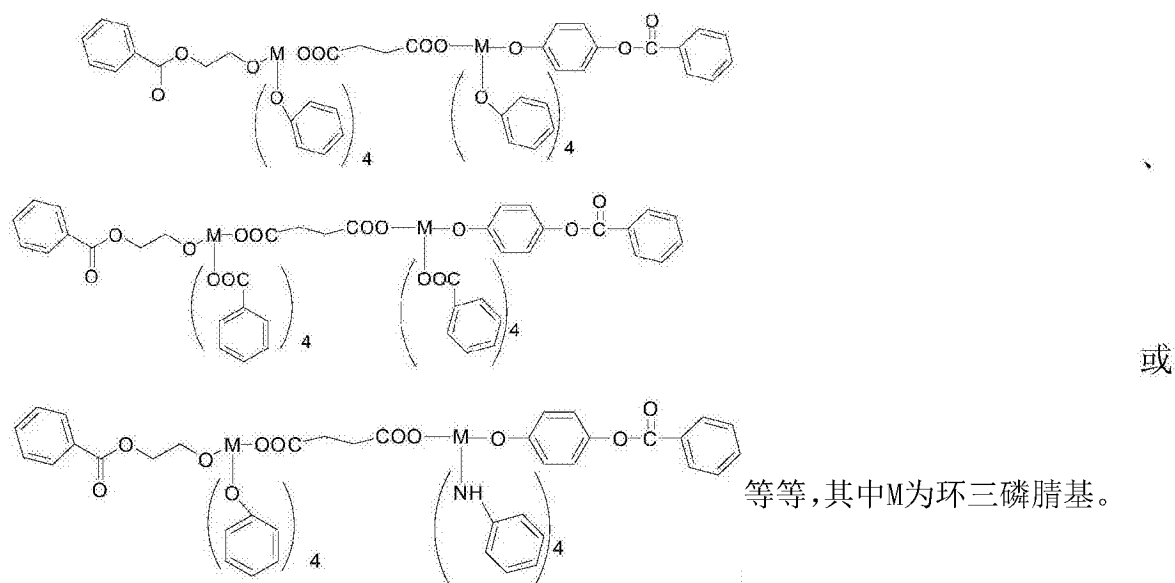
[0052]



环三磷腈基。

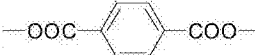
[0053] 在本发明的式I中,封端基团 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 可以均为芳香类封端基团,例如 R_4 、 R_5 可以为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-$ 等基团, R_6 、 R_7 可以为苯基、联苯基、苄基等,例如式I所示化合物可以为:

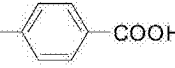
[0054]



[0055] 另一方面,本发明提供一种磷腈化合物的制备方法,由该方法制备的磷腈化合物具有良好的耐热性、良好的机械性能,且介电常数低。

[0056] 一种制备上述磷腈化合物的方法,将磷腈氯化物与亲核试剂进行亲核取代反应所得。

[0057] 磷腈氯化物指 $M-Cl_{a+b+2}$,亲核试剂是指式I中与M基团连接的基团所对应的亲核试剂,例如当 R_1 为时,可以实现与磷腈氯化物发生亲核取代反应将

连接至M的磷原子上的亲核试剂为当 R_3 为 $-CH_2CH_2-$ 时,可以实现与磷腈氯化物发生亲核取代反应将 $-O-CH_2CH_2-O-$ 连接至M的磷原子上的亲核试剂可以为 $OHCH_2CH_2OH$;同样的方法可以实现 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 与M的磷原子的连接。

[0058] 在所述亲核取代反应中,磷腈氯化物中的氯被取代。亲核反应可采用本领域公知的方法来完成,例如可参考“聚磷腈的研究进展,张宏伟等,材料导报2010年第24卷第7期”。亲核反应中使用的催化剂的具体实例有氯化锌、氯化镁、氯化铝等金属氯化物、三氟化硼及其络合物、氢氧化钠等路易斯碱。这些催化剂可以一种或多种混合使用,本发明中并无特别的规定。这里“磷腈氯化物”指式(I)中M基团与Cl相连接而成的化合物。至于磷腈氯化物可以使用公知的溶剂、催化剂于公知的反应路线合成,也可以使用五氯化磷与氯化铵按照公知的方法合成出来氯化磷腈化合物后,经过物理方法处理提纯或不提纯直接制造,其 $PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow 1/n(NPCl_2)_n + 4HCl$,该反应产物中为主要是三聚体 $(NPCl_2)_3$ (亦即六氯环三磷腈)和四聚体 $(NPCl_2)_4$,反应产物再通过通过 $60^\circ C$ 真空中缓慢升华可以得到纯的六氯环三磷腈。氯代环四以上磷腈和氯代非环状聚磷腈也可以通过已有技术制备得到。

[0059] 在亲核试剂与磷腈氯化物的反应中,可以先采用一种亲核试剂与磷腈氯化物反应,部分取代磷腈氯化物中的氯,然后再用另一种亲核试剂与磷腈氯化物反应,以得到式(I)结构的磷腈化合物。并且可以通过控制物质之间的物质质量关系,来得到结构中含有一个M基团或含有多个M基团的磷腈化合物。

[0060] 在本发明中在亲核试剂与磷腈氯化物的反应之后,如果由于亲核试剂带有多个反应性基团(如羟基或羧酸基),则可以应用本领域熟知的酯化反应使活性基团(如羟基或羧酸基)转化为酯基。

[0061] 另一方面,本发明提供一种具有低介电常数以及良好的耐热性、良好的机械性能环氧树脂组合物。

[0062] 该环氧树脂组合物包含本发明所述的磷腈化合物。

[0063] 至于环氧树脂组合物中的环氧树脂、固化剂、其它填料可采用公知的环氧树脂。

[0064] 所述环氧树脂组合物除前述含磷腈的聚酯外,还可以包括其他聚酯。

[0065] 另一方面,本发明提供了一种预浸板,其由如上述的磷腈化合物含浸或涂布于基材而成。

[0066] 基材可以为玻璃纤维基材、聚酯基材、聚酰亚胺基材、陶瓷基材或碳纤维基材等。

[0067] 这里,其含浸或涂布的具体工艺条件无特别限定。“预浸板”也为本领域技术人员所熟知的“粘结片”。

[0068] 一种复合金属基板,其包括一张以上如上述预浸板依次进行表面覆金属层重叠、压合而成。

[0069] 这里,表面覆金属层的材质为铝、铜、铁及其任意组合的合金。

[0070] 复合金属基板的具体实例有CEM-1覆铜板、CEM-3覆铜板、FR-4覆铜板、FR-5覆铜板、CEM-1铝基板、CEM-3铝基板、FR-4铝基板或FR-5铝基板。

[0071] 另一方面,本发明提供了一种柔性覆铜板,所述柔性覆铜板包含一张以上本发明

所述预浸板以及覆于叠合后的预浸板一侧或两侧的铜箔。

[0072] 一种线路板,于上述的复合金属基板的表面加工线路而成。

[0073] 环氧树脂组合物的原料通过固化在复合金属基板上形成具有良好低介电性能以及耐热性的涂层,可提高线路板,例如电子产业、电气、电器产业、交通运输、航空航天、玩具产业等需要线路板的机器、设备、仪器、仪表等产业的广泛应用。

[0074] 上述术语“ $\times\times\times$ 基或基团”指 $\times\times\times$ 化合物分子结构中脱去一个或多个氢原子或其它原子或原子团后剩余的部分。

[0075] 本发明通过采用特定组成的M基团得到所述磷腈化合物,使得由其组成的环氧树脂组合物的固化物具有低介电性、良好的耐热性、机械性能,是一种还具有较大的经济性及环保友好型的低介电材料。采用该树脂组合物得到的覆铜板的介电常数(1GHz)为3.25-3.30,介电损耗(1GHz)为0.005-0.006, T_g 可达到169℃及以上, T -剥离强度可达到1.92kg/mm²及以上,层间剥离强度可达到1.63kg/mm²及以上,饱和吸水率可达到0.35%以下。

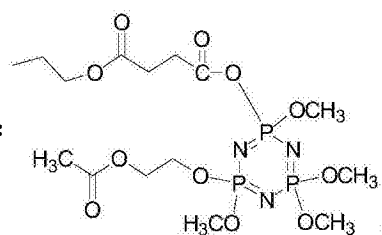
具体实施方式

[0076] 下面结合实施例来进一步说明本发明的技术方案。

[0077] 在以下实施例中,所用原料磷腈氯化物(如六氯环三磷腈)可根据本发明所述的合成方法或本领域已知的合成方法合成得到,其余原料可通过商业购买得到。

[0078] 实施例1

[0079] 本实施例的磷腈化合物的结构式如下:



其制备方法如下:

下:

[0080] 带有搅拌装置的三口2000ml玻璃反应器里投入六氯环三磷腈1mol、丙酮200ml、甲醇钠4mol,乙二醇1mol,一边搅拌、一边通氮气,升温到60℃,用60min滴入20%氢氧化钠溶液620g,保持60℃温度,搅拌反应8小时,反应完成后,用物理的方法去除体系中无机成分和水分,滴加3mL 98%的浓硫酸,并加入丁二酸1mol,在40℃搅拌反应5小时,而后加入乙醇1mol,继续搅拌反应2小时,反应后,用物理方法去除体系中的杂质和水分,蒸馏掉体系中溶剂,得到上述结构的酯当量为180g/eq的酯化物A1mol。

[0081] 对得到的化合物A进行核磁共振氢谱表征,结果如下:

[0082] ¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): δ 4.15-4.22(m, 4H, COOCH₂), 3.83(m, 2H, COOCH₂CH₂O), 3.42(s, 12H, OCH₃), 2.58-2.60(m, 4H, COCH₂CH₂CO), 2.1(m, 3H, COCH₃), 1.63(m, 2H, CH₃CH₂O), 1.0(m, 3H, CH₃CH₂O)。

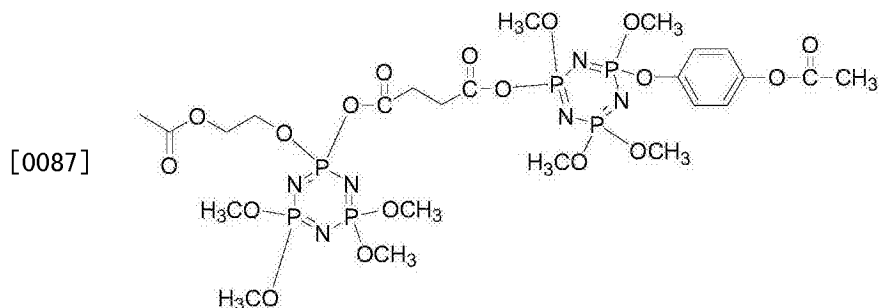
[0083] 红外谱图特征峰的位置:酯羰基1730-1740cm⁻¹,酯基的C-O-C 1200cm⁻¹,磷腈骨架中P=N键的特征吸收峰1217cm⁻¹,磷腈骨架中P-N 874cm⁻¹,磷腈骨架中P=N键的特征吸收峰1217cm⁻¹,磷腈骨架中P-N 874cm⁻¹,甲基醚的吸收峰2995.3cm⁻¹,P-O-C键吸收峰1035cm⁻¹,CH₂-O的吸收峰2983cm⁻¹。

[0084] 以上述酯化物A90g作为固化剂加入环氧当量为200g/eq的邻甲酚醛环氧树脂

100g, 固化促进剂2-甲基咪唑0.2g, 制备环氧树脂组合物, 采用该环氧树脂组合物按照通用的覆铜板制作程序制得符合国标、UL等标准的标准覆铜板样品, 命名为a覆铜板, 测试a覆铜板的性能, 其结果在表1中表示。

[0085] 实施例2

[0086] 本实施例的磷腈化合物的结构式如下:



其制备方法如下:

[0088] 带有搅拌装置的三口2000ml玻璃反应器里投入六氯环三磷腈1mol、丙酮200ml、甲醇钠4mol, 乙二醇1mol, 丁二酸1mol, 一边搅拌、一边通氮气, 升温到60℃, 用60min滴入20%氢氧化钠溶液620g, 保持60℃温度, 搅拌反应8个小时, 反应完成后, 用物理的方法去除体系中无机成分和水分, 滴加3mL 98%的浓硫酸, 和加入乙酸1mol, 在40℃搅拌反应1小时, 而后再加入1mol六氯环三磷腈, 继续反应3小时, 而后加入对苯二酚1mol, 甲醇钠4mol, 继续反应10小时, 反应完成后, 用物理的方法去除体系中无机成分和水分, 滴加3mL 98%的浓硫酸, 并加入乙酸1mol, 在40℃搅拌反应1小时。反应后, 用物理方法去除体系中杂质和水分, 蒸馏掉体系中溶剂, 得到上述结构的酯当量为230g/eq的酯化物B 1mol。

[0089] 对得到的化合物B进行核磁共振氢谱表征, 结果如下:

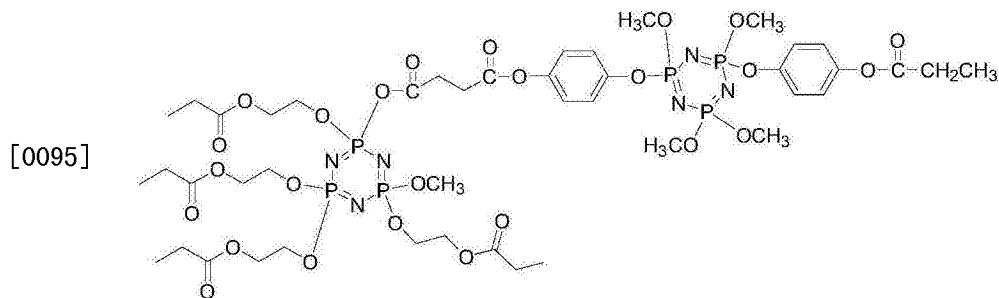
[0090] ^1H NMR(CDCl_3 , 500MHz): δ 6.80–7.01(m, 4H, ) , 4.32(m, 2H, COOCH_2) , 3.83(m, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) , 3.42(s, 24H, OCH_3) , 2.58–2.60(m, 4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$) , 2.1(m, 6H, COCH_3) 。

[0091] 红外谱图特征峰的位置: 酯羰基 $1730\text{--}1740\text{cm}^{-1}$, 酯基的C–O–C 1200cm^{-1} , 磷腈骨架中P=N键的特征吸收峰 1217cm^{-1} , 磷腈骨架中P–N 874cm^{-1} , 甲基醚的吸收峰 2995.3cm^{-1} , P–O–C键吸收峰 1035cm^{-1} , $\text{CH}_2\text{--O}$ 的吸收峰 2983cm^{-1} 。

[0092] 以上述酯化物B 115g作为固化剂加入环氧当量为200g/eq的邻甲酚醛环氧树脂100g, 固化促进剂2-甲基咪唑0.2g, 制备环氧树脂组合物。采用该环氧树脂组合物按照通用的覆铜板制作程序制得符合国标、UL等标准的标准覆铜板样品, 命名为b覆铜板, 测试b覆铜板的性能, 其结果在表1中表示。

[0093] 实施例3

[0094] 本实施例的磷腈化合物的结构式如下:



其制备方法如

下:

[0096] 带有搅拌装置的三口2000ml玻璃反应器里投入六氯环三磷腈1mol、丙酮200ml、甲醇钠1mol,乙二醇4mol,一边搅拌、一边通氮气,升温到60℃,用60min滴入20%氢氧化钠溶液621g,保持60℃温度,搅拌反应8个小时,反应完成后,用物理的方法去除体系中无机成分和水分,滴加3mL 98%的浓硫酸,和加入丙酸3mol,在40℃搅拌反应3小时,而后加入1mol丁二酸,在继续搅拌反应3小时,而后再加入对苯二酚1mol,继续反应5小时后,投入六氯环三磷腈1mol,甲醇钠4mol,对苯二酚1mol,继续反应8小时,反应完成后,用物理的方法去除体系中无机成分和水分,滴加3mL 98%的浓硫酸,加入丙酸1mol,在40℃搅拌反应2小时。反应后,用物理方法去除体系中的杂质和水分,蒸馏掉体系中溶剂,得到上述结构的酯当量为190g/eq的酯化物C1mol。

[0097] 对得到的化合物C进行核磁共振氢谱表征,结果如下:

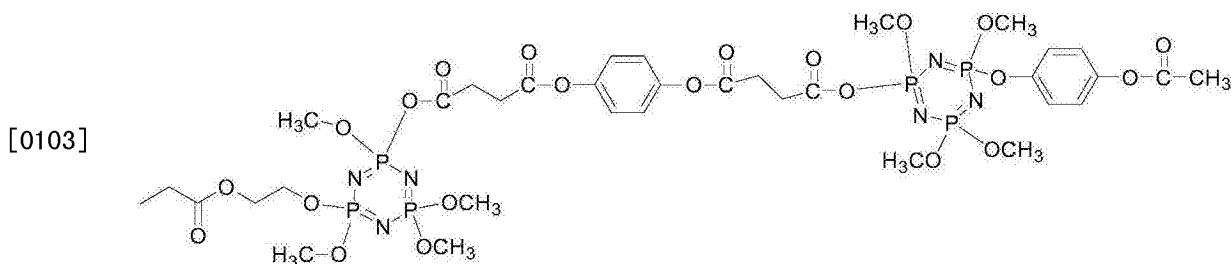
[0098] ^1H NMR(CDCl_3 , 500MHz): δ 6.80–7.01(m, 8H, ) , 4.32(m, 8H, COOCH_2) , 3.83(m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) , 3.42(s, 15H, OCH_3) , 2.57(m, 4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$) , 2.29(m, 10H, COCH_2CH_3) , 1.12(m, 15H, COCH_2CH_3) 。

[0099] 红外谱图特征峰的位置:酯羰基 $1730\text{--}1740\text{cm}^{-1}$,酯基的C–O–C 1200cm^{-1} ,磷腈骨架中P=N键的特征吸收峰 1217cm^{-1} ,磷腈骨架中P–N 874cm^{-1} ,甲基醚的吸收峰 2995cm^{-1} ,P–O–C键吸收峰 1035cm^{-1} , $\text{CH}_2\text{--O}$ 的吸收峰 2983cm^{-1} ,对位取代苯环 $860\text{--}790\text{cm}^{-1}$ 。

[0100] 以上述酯化物C 95g作为固化剂加入环氧当量为200g/eq的邻甲酚醛环氧树脂100g,固化促进剂2-甲基咪唑0.2g,制备环氧树脂组合物。采用该环氧树脂组合物按照通用的覆铜板制作程序制得符合国标、UL等标准的标准覆铜板样品,命名为c覆铜板,测试c覆铜板的性能,其结果在表1中表示。

[0101] 实施例4

[0102] 本实施例的磷腈化合物的结构式如下:



[0104] 其制备方法如下:

[0105] 带有搅拌装置的三口2000ml玻璃反应器里投入丙酮200ml、对苯二酚1mol和乙酸1mol,酯化反应1小时,而后加入六氯环三磷腈1mol、甲醇钠4mol,一边搅拌、一边通氮气,升温到60℃,用60min滴入20%氢氧化钠溶液621g,保持60℃温度,搅拌反应8小时,反应完成后,用物理的方法去除体系中无机成分和水分,滴加3mL 98%的浓硫酸,并加入丁二酸1mol,在40℃搅拌反应5小时,而后加入对苯二酚1mol,反应2小时后,加入丁二酸1mol,继续反应2小时,而后再加入六氯环三磷腈1mol,甲醇钠4mol,对苯二酚1mol,继续反应5小时,反应完成后,用物理的方法去除体系中无机成分和水分,滴加3mL 98%的浓硫酸,并加入乙酸1mol,在40℃搅拌反应2小时,反应后,用物理方法去除体系中杂质和水分,蒸馏掉体系中溶剂,得到上述结构的酯当量为190g/eq的酯化物D 1mol。

[0106] 对得到的化合物D进行核磁共振氢谱表征,结果如下:

[0107] ^1H NMR(CDCl_3 , 500MHz): δ 7.05(m, 8H, ) , 4.32(m, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) , 3.83(m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) , 3.42(s, 24H, OCH_3) , 2.57(m, 8H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$) , 2.29(m, 2H, COCH_2CH_3) , 1.12(m, 3H, OCCOCH_3)。

[0108] 红外谱图特征峰的位置: 酯羰基 $1730\text{--}1740\text{cm}^{-1}$, 酯基的 C--O--C 1200cm^{-1} , 磷腈骨架中 P=N 键的特征吸收峰 1217cm^{-1} , 磷腈骨架中 P--N 874cm^{-1} , 甲基醚的吸收峰 2995cm^{-1} , P--O--C 键吸收峰 1035cm^{-1} , $\text{CH}_2\text{--O}$ 的吸收峰 2983cm^{-1} , 对位取代苯环 $860\text{--}790\text{cm}^{-1}$ 。

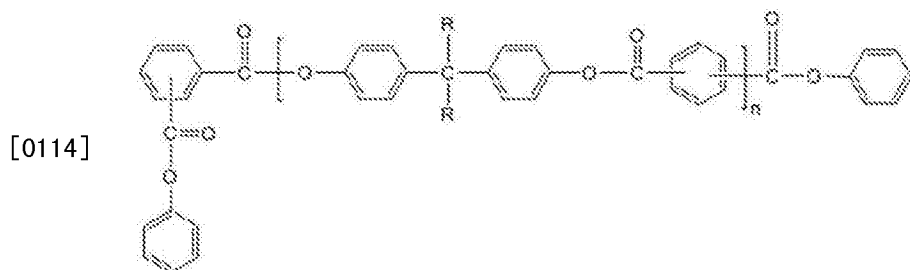
[0109] 以上述酯化物D 95g作为固化剂加入环氧当量为200g/eq的邻甲酚醛环氧树脂100g, 固化促进剂2-甲基咪唑0.2g, 制备环氧树脂组合物。采用该环氧树脂组合物按照通用的覆铜板制作程序制得符合国标、UL等标准的标准覆铜板样品, 命名为d覆铜板, 测试d覆铜板的性能, 其结果在表1中表示。

[0110] 比较例1

[0111] 环氧当量为200g/eq的邻甲基酚醛环氧树脂200g, 加入酚羟基当量为105g/eq的线型酚醛树脂固化剂105g和作为阻燃剂的六苯氧基磷氧70g以及0.2g的2-甲基咪唑, 用适量的丁酮溶解成溶液, 用标准玻璃布, 按照常规的制作方法, 得到含树脂量为50%的覆铜板e, 覆铜e的各项性能在表1中表示。

[0112] 比较例2

[0113] 环氧当量为200g/eq的邻甲基酚醛环氧树脂200g, 加入具有如式(1)结构的树脂化合物220g, 酯当量为220g/eq以及作为阻燃剂的六苯氧基磷氧70g和0.2g的吡啶唑, 用适量的丁酮溶解成溶液, 用标准玻璃布, 按照常规的制作方法, 得到含树脂量为50%的覆铜板f。覆铜f的各项性能在表1中表示。



式(1)。

[0115] 实施例和比较例的测试结果如下表1所示(鉴于具体测试方法已为本领域技术人员所熟知, 在此对方法不再详述):

[0116] 表1

[0117]

测试项目	a 覆铜板	b 覆铜板	c 覆铜板	d 覆铜板	e 覆铜板	f 覆铜板
Tg(DSC) (℃)	175	181	173	169	150	135
T-剥离强度 (kg/mm ²)	1.92	2.01	2.02	1.97	1.71	1.69
层间剥离强度 (kg/mm ²)	1.64	1.63	1.70	1.75	0.80	0.82
饱和吸水率 (%)	0.33	0.35	0.31	0.33	0.58	0.60
介电常数 (1GHz)	3.29	3.30	3.28	3.25	4.25	4.3
介电损耗 (1GHz)	0.0058	0.005	0.006	0.0057	0.13	0.14

[0118] 由表1可以看出,本发明采用含有式I所示的分子结构的化合物作为固化剂制备的树脂组合物,使得由其制备得到的覆铜板的介电常数(1GHz)为3.25-3.30,介电损耗(1GHz)为0.005-0.006,Tg可达到169℃及以上,T-剥离强度可达到1.92kg/mm²及以上,层间剥离强度可达到1.63kg/mm²及以上,饱和吸水率可达到0.35%以下,明显优于对比例覆铜板的性能。申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的磷腈化合物、塑封料及复合金属基板,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。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。