



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101608019 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200910148857.7

(22) 申请日 2007.09.06

(62) 分案原申请数据

200710053151.3 2007.09.06

(73) 专利权人 湖北省化学研究院

地址 430074 湖北省武汉市洪山区关山路  
30号

(72) 发明人 范和平 庄永兵

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 张安国

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1927909 A, 2007.03.14, 全文.

CN 1080643 A, 1994.01.12, 全文.

US 6288209 A, 2001.09.11, 全文.

CN 1301779 A, 2001.07.04, 全文.

JP 200044685 A, 2000.02.15, 全文.

张德忠, 陈宇飞, 赵斯梅, 范勇, 雷清泉. 端马来酰亚胺基聚酰亚胺齐聚物合成及性能研究. 《哈尔滨理工大学学报》. 2006, 第11卷(第4期), 99-101.

王雪秋等. 顺丁烯二酸酐封端的新颖聚酰亚胺的合成及其结构性能研究. 《功能高分子学报》. 1994, 第7卷(第3期), 279-290.

黄发荣, 李世缙. 热固性聚酰亚胺展望. 《热固性树脂》. 1993, 33-39.

审查员 吴进高

权利要求书 1 页 说明书 8 页

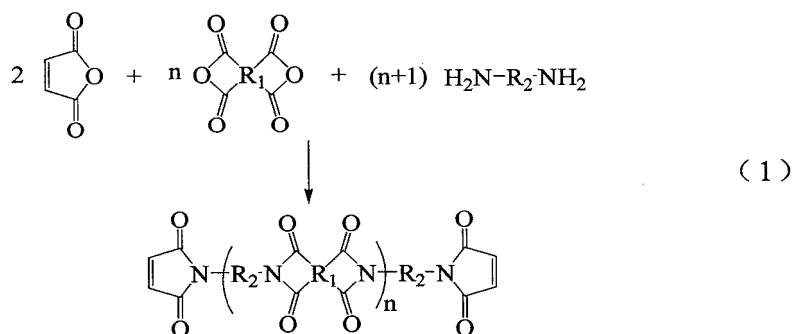
(54) 发明名称

一种马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法

(57) 摘要

一种马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法,其制备过程为:将二元胺、顺丁烯二酸酐和四酸二酐按物质的量比为  $(n+1) : 2 : n$  先后加入到极性溶剂中,使其固含量为  $25 \pm 1\%$  (克/毫升),在氮气保护下,室温下搅拌 8 ~ 24 小时后,生成中间体聚酰胺酸,随即加入脱水剂乙酸酐和脱水催化剂三乙胺及极性溶剂,使其固含量降为 15% (克/毫升),再于  $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  下化学亚胺化反应 4 ~ 16 小时,将反应液倒入高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物,所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥即得马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂;或者将生成的中间体聚酰胺酸在共沸剂邻二氯苯、氯苯或甲苯的作用下,进行热脱水环化得到马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂产物。

1. 一种马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法,其特征在于,制备过程为:将二元胺、顺丁烯二酸酐和四酸二酐按物质的量比为  $(n+1) : 2 : n$  先后加入到极性溶剂中,使其固含量为  $25 \pm 1\%$  克/毫升,在氮气保护下,室温下搅拌  $8 \sim 24$  小时后,生成中间体聚酰胺酸,随即加入脱水剂乙酸酐和脱水催化剂三乙胺及极性溶剂,使其固含量降为  $15\%$  克/毫升,再于  $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  下化学亚胺化反应  $4 \sim 16$  小时,将反应液倒入高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物,所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥即得马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂;反应过程如式(1)所示,



式中,  $n$  为树脂聚合度,  $1 \leq n \leq 20$ ; 四酸二酐为  $O(CO)_2R_1(CO)_2$ ; 二元胺为  $H_2N-R_2-NH_2$ ; 所用四酸二酐为 3,3',4,4'-联苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐、2,2'-双[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]丙烷四酸二酐和 2,2'-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷四酸二酐,五者的量不能同时为零,其中任意一种占四酸二酐共混物的物质的量分数为  $0\% \sim 100\%$ ;

所用二元胺为 1,6-己二胺、1,3-双(3-氨基丙烷基)四甲基二硅氧烷、1,3-双(4-氨基苯氧基甲烷)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-双[(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷和双[4-(4-苯氧基)苯基]砜,九者的量不能同时为零,其中任意一种占二元胺共混物的物质的量分数为  $0\% \sim 100\%$ ;

反应所用极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷中的一种或数种混合物;

所述的脱水剂乙酸酐用量为二元胺物质的量的  $2 \sim 4$  倍;所述的脱水催化剂三乙胺用量为乙酸酐物质的量的  $0.2 \sim 1$  倍。

2. 根据权利要求 1 所述的马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法,其特征在于:所述的化学亚胺化反应温度为  $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法,其特征在于:所述的化学亚胺化反应时间为  $6 \sim 8$  小时。

## 一种马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法

### 技术领域：

[0001] 本发明是申请号为 200710053151.3, 申请日为 2007 年 9 月 6 日, 发明名称为聚酰亚胺热固树脂的制备和在二层法挠性覆铜板上的应用的分案申请。

[0002] 本发明涉及挠性印制电路用挠性覆铜板基材及其复合材料领域, 包括一种马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法, 一种改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂及其制备方法与其在一种无胶型二层法挠性覆铜板上的应用。

### 技术背景：

[0003] 目前生产的挠性印制电路 (FPC) 基材中, 最常见的是使用胶粘剂将聚酰亚胺薄膜和铜箔粘结复合的有胶型三层法产品, 如 CN1138782A 及 CN1178237A 中所述的使用双马来酰亚胺改性丁腈橡胶配制的胶粘剂用于覆铜板生产。

[0004] 随着电子工业的快速发展, 对电子产品的外观和性能提出了更高要求, 短、小、轻、薄、美及优异的综合性能已成为生产商和消费者的首选。FPC 工业为了满足这种需要, 相继研发出了厚度更薄、性能更优的无胶型二层法基材。这种无胶型二层法挠性覆铜板基材的生产方法主要有三种: 其一是在聚酰亚胺薄膜表面通过化学沉积和电镀的方法形成铜导电层 (CN95106677); 其二是采用真空溅射技术或蒸发沉淀技术, 把铜沉积到绝缘膜上 (CN01109402/CN1579754A); 其三是将作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸溶液直接涂覆于金属箔上, 然后进行梯度升温脱水环化成聚酰亚胺覆金属箔 (CN00137383/CN1410471A), 此种方法的最大优点是生产成本低、工艺比较简单。但因使用的聚酰亚胺前体溶液——聚酰胺酸极易降解, 使其贮存期过短, 不能很好地满足大型工业生产的需要, 且其热亚胺化过程须在氮气气氛下, 在 350°C 以上的高温下完成, 对设备和环境条件的要求极为苛刻。

[0005] 在热固性聚酰亚胺树脂分支中, 双马来酰亚胺 (BMI) 除具有一般的热固性聚酰亚胺突出的耐热、耐湿、耐辐射、绝缘及优良的加工性能外, 它还具有类似环氧树脂的低固化温度 (250°C 以下), 低固化压力 (0.7MPa 以下) 的特点, 可极大程度地降低加工成本和生产过程对设备的要求, 因此广泛应用于航空、航天、机械、电子等工业领域中先进复合材料的树脂基体、耐高温绝缘材料和胶粘剂等。目前, 其在电子工业如印制电路板上的应用研究十分活跃。但因传统 BMI 固化树脂一般较脆, 抗冲击性能和抗应力开裂的能力也较差, 从而限制了其在无胶型二层法挠性覆铜板上的应用。要将双马来酰亚胺类树脂用作无胶型二层法挠性覆铜板生产的基体树脂, 必须对其进行改性。

### 发明内容：

[0006] 本发明的目的在于提供一种用于无胶型二层法挠性覆铜板生产所需的改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。这种树脂具有优异的耐热性、尺寸稳定性、耐弯折性、可加工性和低介电常数、低介电损耗因子。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的制备方法。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂在无胶型二层法挠性覆铜板上的应用方法。

[0009] 为达到目的,本发明采用的技术方案为:

[0010] 一种改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂,其特殊之处在于:所述的改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的组成和重量配比为:

[0011] 马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 100 份

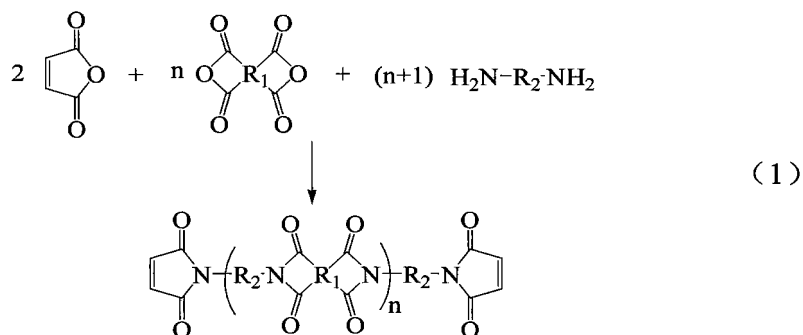
[0012] 烯丙基化合物 4 ~ 50 份

[0013] 所述的烯丙基化合物为二烯丙基双酚 A 和二烯丙基双酚 S 中的一种或二者共混物。

[0014] 在树脂体系的配方中,烯丙基化合物的用量选定为马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂用量的 4% ~ 50%,若烯丙基化合物的用量小于 4%,则体系的韧性较差,若其用量大于 50%,则体系的耐热性和介电性能大幅度降低。

[0015] 上述的马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂,其制备过程为:将二元胺、顺丁烯二酸酐和四酸二酐按物质的量比为  $(n+1) : 2 : n$  先后加入到极性溶剂中,使其固含量为  $25 \pm 1\%$  (克/毫升),在氮气保护下,室温下搅拌 8 ~ 24 小时后,生成中间体聚酰胺酸,随即加入脱水剂乙酸酐和脱水催化剂三乙胺及适量极性溶剂,使其固含量降为 15% (克/毫升),再于  $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  下化学亚胺化反应 4 ~ 16 小时,将反应液倒入高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物,所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥即得马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂;或者将生成的中间体聚酰胺酸在共沸剂邻二氯苯、氯苯或甲苯的作用下,进行热脱水环化得到马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂产物,反应过程如式 (1) 所示,

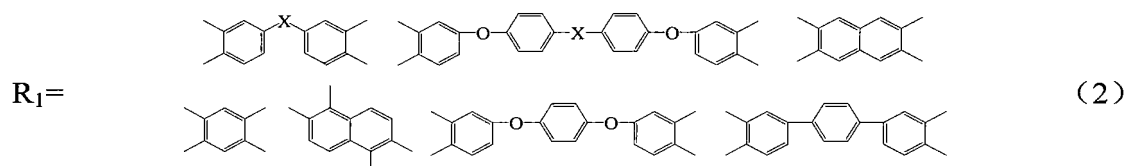
[0016]



[0017] 式中; $n$  为树脂聚合度,  $1 \leq n \leq 20$ ; 四酸二酐为  $\text{O}(\text{CO})_2\text{R}_1(\text{CO})_2$ ; 二元胺为  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{NH}_2$ ;

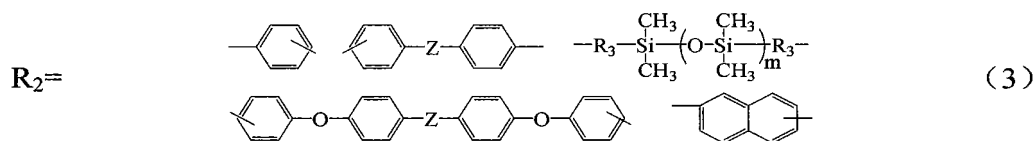
[0018] 所选用的四酸二酐单体  $\text{O}(\text{CO})_2\text{R}_1(\text{CO})_2$ , 其中适用的可以列举  $\text{R}_1$  为如式 (2) 所示。其中 X 为 O、S、 $\text{SO}_2$ 、CO、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$  或者不存在。 $\text{R}_1$  可以有取代基,但优选没有取代基,或者是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  低级烷基或低级烷氧基。在合成马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂时,可使用单一的四酸二酐,也可选用二种或更多四酸二酐组成的混合物。优选的四酸二酐有:3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)、2,2'-双[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]丙烷四酸二酐(BPADA)、2,2'-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷四酸二酐(6FDA)。五者的量不能同时为零,其中任意一种占四酸二酐共混物的物质的量分数为 0% ~ 100%;

[0019]



[0020] 所选用的二元胺  $H_2N-R_2-NH_2$ , 其中适用的可列举  $R_2$  如式 (3) 所示。其中 Z 为 O、S、 $SO_2$ 、CO、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_3$ 、 $CF_2$ 、 $C(CF_3)_2$  或者不存在;  $R_2$  可以有取代基, 但优选没有取代基, 或者是  $C_1 \sim C_6$  低级烷基或低级烷氧基;  $R_3$  是  $C_1 \sim C_{12}$  的烃基或烃氧基; 在合成马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂时, 可选用其中的一种、二种或多种二胺单体混合物; 优选的二元胺有: 1,6-己二胺、1,3-双(3-氨基丙烷基)四甲基二硅氧烷、1,3-双(4-氨基苯氧基甲烷)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-DDS)、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(1,4-BAB)、2,2-双[(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(4-BAPP)、双[4-(4-苯氧基)苯基]砜(BAPS); 九者的量不能同时为零, 其中任意一种占二元胺共混物的物质的量分数为 0%~100%。

[0021]



[0022] 反应所用的极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、间甲酚、硫酸二甲酯、环丁砜、丁内酯、四氢呋喃等, 其中优选 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO) 中的一种或数种混合物。

[0023] 所述的脱水剂为乙酸酐, 用量为二元胺物质的量的 2~4 倍; 脱水催化剂为三乙胺、吡啶及金属盐如乙酸钠、乙酸镍、乙酸镁、硫酸镁、氯化镁、乙酸钴、硫酸钴、乙酸锰、氯化锰等, 其中优选三乙胺, 用量为乙酸酐物质的量的 0.2~1 倍。

[0024] 上述化学亚胺化反应温度优选  $50^\circ C \sim 70^\circ C$ ; 化学亚胺化反应时间优选 6~8 小时。

[0025] 本发明的改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂在无胶型二层法挠性覆铜板上的应用, 其特殊之处在于:

[0026] 按照上述的马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂与烯丙基化合物重量份数比称取原料, 将二者混合后, 溶于极性溶剂中, 充分搅拌, 形成固含量为 10%~50% (克/毫升) 的均相溶液, 固含量优选为 20%~30% (克/毫升), 将此溶液涂覆到 5 微米~35 微米厚的铜箔上, 控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米, 于高温烘箱中, 在氮气保护下进行梯度升温固化即得。

[0027] 上述溶解改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂的极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、间甲酚、硫酸二甲酯、环丁砜、丁内酯、四氢呋喃等。其中优选 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO) 中的一种或数种混合物。

[0028] 上述梯度升温固化工艺为:  $80^\circ C \times 1$  小时,  $120^\circ C \times 1$  小时,  $180^\circ C \times 1$  小时,

260℃ × 1 小时。

[0029] 上述所用铜箔的粘结面进行了化学或物理粗糙化处理。

[0030] 本发明的主要优点在于：

[0031] 合成的改性马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂具有良好的溶解性，可溶解在选用的极性溶剂中，溶液在室温下稳定性好。用在无胶型二层法挠性覆铜板上，生产成本低、工艺简单。其固化温度相对常用聚酰亚胺的前体溶液——聚酰胺酸要低得多，因而在生产过程中对设备和环境条件的要求大大降低。树脂在固化时无小分子挥发物放出，因而可以得到几乎无气孔的综合性能优异的无胶型二层法挠性覆铜板基材。可广泛应用于高速计算机、卫星通讯设备、移动电话等高新技术领域。

#### 具体实施方式：

[0032] 本发明用以下实例进一步说明，但本发明并不局限于这些实例。

[0033] 实施例 1

[0034] 将 3,4'-二氨基二苯醚 24.03 克 (0.12 摩尔)、顺丁烯二酸酐 3.92 克 (0.04 摩尔) 和 3,3',4,4'-联苯四酸二酐 29.42 克 (0.10 摩尔) 先后加入到 NMP (229 毫升) 中，在氮气保护下，室温下搅拌 10 小时后，加入脱水剂乙酸酐 0.24 摩尔 (22.65 毫升)、脱水催化剂三乙胺 0.24 摩尔 (33.47 毫升) 和 NMP 153 毫升，于 50℃ 下反应 7 小时，将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中，得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后，真空干燥得 47.16 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0035] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 30 克和二烯丙基双酚 A 3 克，将二者混合后，溶于 NMP (158 毫升) 中，充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的经物理粗糙化处理过的铜箔上，控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米，于高温烘箱中，在氮气保护下进行梯度升温，升温过程为：80℃ × 1 小时，120℃ × 1 小时，180℃ × 1 小时，260℃ × 1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0036] 实施例 2

[0037] 将 4,4'-二氨基二苯醚 50.06 克 (0.25 摩尔)、顺丁烯二酸酐 9.81 克 (0.10 摩尔) 和 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 62.13 克 (0.20 摩尔) 先后加入到 DMAc (488 毫升) 中，在氮气保护下，室温下搅拌 12 小时后，加入脱水剂乙酸酐 0.75 摩尔 (70.77 毫升)、脱水催化剂三乙胺 0.50 摩尔 (69.73 毫升) 和 DMAc 325 毫升，于 70℃ 下反应 4 小时，将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中，得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后，真空干燥得 99.26 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0038] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 80 克和二烯丙基双酚 A 13 克，将二者混合后，溶于 DMAc (425 毫升) 中，充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上，控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米，于高温烘箱中，在氮气保护下进行梯度升温，升温过程为：80℃ × 1 小时，120℃ × 1 小时，180℃ × 1 小时，260℃ × 1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0039] 实施例 3

[0040] 将 4,4'-二氨基二苯醚 (4,4'-DDS) 86.90 克 (0.35 摩尔)、顺丁烯二酸酐 9.81 克 (0.10 摩尔) 和 2,2'-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷四酸二酐 133.27 克 (0.30 摩尔)

先后加入到 DMF(920 毫升)中,在氮气保护下,室温下搅拌 16 小时后,加入脱水剂乙酸酐 1.40 摩尔(132.10 毫升)、脱水催化剂三乙胺 0.14 摩尔(19.52 毫升)和 DMF 613 毫升,于 60℃下反应 6 小时,将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥得 200.00 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0041] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 100 克和二烯丙基双酚 A 6 克,将二者混合后,溶于 DMF(460 毫升)中,充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的经物理粗糙化处理过的铜箔上,控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米,于高温烘箱中,在氮气保护下进行梯度升温,升温过程为:80℃×1 小时,120℃×1 小时,180℃×1 小时,260℃×1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0042] 实施例 4

[0043] 将 1,4-双(4-氨基苯氧基)苯 58.47 克(0.20 摩尔)、顺丁烯二酸酐 19.61 克(0.20 摩尔)和 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐 32.27 克(0.10 摩尔)先后加入到 DMSO(440 毫升)中,在氮气保护下,室温下搅拌 18 小时后,加入脱水剂乙酸酐 0.50 摩尔(47.18 毫升)、脱水催化剂三乙胺 0.10 摩尔(13.95 毫升)和 DMSO 295 毫升,于 60℃下反应 5 小时,将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥得 86.52 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0044] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 60 克和二烯丙基双酚 A 18 克,将二者混合后,溶于 DMSO(355 毫升)中,充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上,控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米,于高温烘箱中,在氮气保护下进行梯度升温,升温过程为:80℃×1 小时,120℃×1 小时,180℃×1 小时,260℃×1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0045] 实施例 5

[0046] 将 4,4'-二氨基二苯醚 12.01 克(0.06 摩尔)、1,3-双(4-氨基苯氧基甲烷)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 22.60 克(0.06 摩尔)、顺丁烯二酸酐 3.92 克(0.04 摩尔)和 2,2'-双[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]丙烷四酸二酐 52.05 克(0.10 摩尔)先后加入到 NMP(362 毫升)中,在氮气保护下,室温下搅拌 8 小时后,加入脱水剂乙酸酐 0.34 摩尔(32.08 毫升)、脱水催化剂三乙胺 0.10 摩尔(13.95 毫升)和 NMP 242 毫升,于 60℃下反应 4 小时,将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥得 77.93 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0047] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 50 克和二烯丙基双酚 A 4 克,将二者混合后,溶于 DMAc(270 毫升)中,充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上,控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米,于高温烘箱中,在氮气保护下进行梯度升温,升温过程为:80℃×1 小时,120℃×1 小时,180℃×1 小时,260℃×1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0048] 实施例 6

[0049] 将 4,4'-二氨基二苯砜 24.83 克(0.10 摩尔)、1,3-双(4-氨基苯氧基甲烷)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 47.08 克(0.125 摩尔)、顺丁烯二酸酐 4.90 克(0.05 摩尔)和 3,3',4,4'-联苯四酸二酐 58.84 克(0.20 摩尔)先后加入到 DMF(542 毫升)中,在氮气保护下,室温下搅拌 4 小时后,加入脱水剂乙酸酐 0.85 摩尔(80.21 毫升)、脱水催化剂三乙胺

0.77 摩尔 (107.40 毫升) 和 DMF 362 毫升, 于 60°C 下反应 4 小时, 将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中, 得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后, 真空干燥得 121.17 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0050] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 100 克和二烯丙基双酚 A 5.80 克, 将二者混合后, 溶于 DMF (505 毫升) 中, 充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上, 控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米, 于高温烘箱中, 在氮气保护下进行梯度升温, 升温过程为: 80°C × 1 小时, 120°C × 1 小时, 180°C × 1 小时, 260°C × 1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0051] 实施例 7

[0052] 将 4,4'-二氨基二苯醚 28.03 克 (0.14 摩尔)、1,6-己二胺 9.30 克 (0.08 摩尔)、顺丁烯二酸酐 3.92 克 (0.04 摩尔) 和 3,3',4,4'-联苯四酸二酐 29.42 克 (0.10 摩尔)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 31.06 克 (0.10 摩尔) 先后加入到 NMP (407 毫升) 中, 在氮气保护下, 室温下搅拌 11 小时后, 加入脱水剂乙酸酐 0.79 摩尔 (74.54 毫升)、脱水催化剂三乙胺 0.63 摩尔 (87.86 毫升) 和 NMP 271 毫升, 于 50°C 下反应 8 小时, 将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中, 得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后, 真空干燥得 85.21 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0053] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 50 克和二烯丙基双酚 A 2.8 克, 将二者混合后, 溶于 NMP (270 毫升) 中, 充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上, 控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米, 于高温烘箱中, 在氮气保护下进行梯度升温, 升温过程为: 80°C × 1 小时, 120°C × 1 小时, 180°C × 1 小时, 260°C × 1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0054] 实施例 8

[0055] 将 2,2-双[(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷 82.10 克 (0.20 摩尔)、1,3-双(4-氨基苯氧基甲烷)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 94.15 克 (0.25 摩尔)、顺丁烯二酸酐 9.81 克 (0.10 摩尔) 和二苯醚四酸二酐 62.13 克 (0.20 摩尔)、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐 64.53 克 (0.20 摩尔) 先后加入到 DMSO (1250 毫升) 中, 在氮气保护下, 室温下搅拌 16 小时后, 加入脱水剂乙酸酐 1.53 摩尔 (144.37 毫升)、脱水催化剂三乙胺 1.07 摩尔 (149.22 毫升) 和 DMSO 835 毫升, 于 70°C 下反应 7 小时, 将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中, 得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后, 真空干燥得 278.2 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0056] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 250 克和二烯丙基双酚 A 13.0 克, 将二者混合后, 溶于 DMF (1120 毫升) 中, 充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上, 控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米, 于高温烘箱中, 在氮气保护下进行梯度升温, 升温过程为: 80°C × 1 小时, 120°C × 1 小时, 180°C × 1 小时, 260°C × 1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0057] 实施例 9

[0058] 将 1,3-双(3-氨基丙烷基)四甲基二硅氧烷 49.70 克 (0.20 摩尔)、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯 29.23 克 (0.10 摩尔)、2,2-双[(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷 20.52 克 (0.05 摩尔)、顺丁烯二酸酐 9.81 克 (0.10 摩尔) 和 3,3',4,4'-联苯四酸二酐 29.42 克 (0.10



摩尔)、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐 32.26 克(0.10 摩尔)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 31.06 克(0.10 摩尔)先后加入到 DMAc(808 毫升)中,在氮气保护下,室温下搅拌 13 小时后,加入脱水剂乙酸酐 1.05 摩尔(99.08 毫升)、脱水催化剂三乙胺 1.05 摩尔(146.43 毫升)和 DMAc 538 毫升,于 60℃下反应 7 小时,将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥得 147.52 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0059] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 120 克和二烯丙基双酚 A10 克,将二者混合后,溶于 DMAc(520 毫升)中,充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上,控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米,于高温烘箱中,在氮气保护下进行梯度升温,升温过程为:80℃×1 小时,120℃×1 小时,180℃×1 小时,260℃×1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0060] 实施例 10

[0061] 将 1,6-己二胺 11.62 克(0.10 摩尔)、1,3-双(4-氨基苯氧基甲烷)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 75.32 克(0.20 摩尔)、4,4'-二氨基二苯醚 12.01 克(0.06 摩尔)、双[4-(4-苯氧基)苯基]砒 32.03 克(0.08 摩尔)、顺丁烯二酸酐 7.85 克(0.08 摩尔)和 2,2'-双[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]丙烷四酸二酐 52.05 克(0.10 摩尔)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 62.13 克(0.20 摩尔)、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐 32.26 克(0.10 摩尔)先后加入到 NMP(1140 毫升)中,在氮气保护下,室温下搅拌 15 小时后,加入脱水剂乙酸酐 1.50 摩尔(141.54 毫升)、脱水催化剂三乙胺 0.90 摩尔(125.51 毫升)和 NMP 761 毫升,于 60℃下反应 8 小时,将其倒入大量高速搅拌的无水乙醇中,得到沉淀物。所得沉淀物先后用无水乙醇和无水乙醚充分洗涤后,真空干燥得 255.66 克马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂。

[0062] 称取上述马来酰亚胺封端型聚酰亚胺树脂 200 克和二烯丙基双酚 A 9 克,将二者混合后,溶于 DMAc(1040 毫升)中,充分搅拌成均相溶液。将此溶液涂覆到 35 微米厚的铜箔上,控制液膜在溶剂挥发后厚度为 10 微米~30 微米,于高温烘箱中,在氮气保护下进行梯度升温,升温过程为:80℃×1 小时,120℃×1 小时,180℃×1 小时,260℃×1 小时。缓慢冷却至室温即得无胶型二层法挠性覆铜板。

[0063] 上述实例制备的无胶型二层法挠性覆铜板的测试性能如表 1 所示。

[0064]

表 1 无胶型二层法挠性覆铜板的测试性能

测试项目	测试条件	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	测试方法
热膨胀系数	100-200℃	ppm	17	21	20	16	20	25	26	19	21	24	TMA
			276	282	278	283	281	274	278	276	288	283	
玻璃化转变温度	A	℃	276	282	278	283	281	274	278	276	288	283	DSC
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
可燃性	A	—	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	UL94
			<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
尺寸稳定性	MD TD	%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	IPC-TM-65 0, NO.2.2.4
			<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
耐锡焊性	300℃ /60s	—	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	IPC-TM-65 0, NO.2.4.13
			>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	
耐弯折性	MD TD	次	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	JIS6471, (0.8R, 0.5kg)
			>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000	
表面电阻	A	Ω	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	IPC-TM-65 0, NO.2.5.17
			>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	
体积电阻	A	Ωcm	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	IPC-TM-65 0, NO.2.5.17
			>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	
吸水率	A	%	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	IPC-TM-65 0, NO.2.6.2
			<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	
介电常数	A	—	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	IPC-TM-65 0, NO.2.5.5.3
			<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	<3.5	
抗张强度	A	Mpa	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	IPC-TM-65 0, NO.2.4.19
			>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	
剥离强度	A	Kg/c m	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	IPC-TM-65 0, NO.2.4.9
			>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	