

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102134376 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201010612033. 3

C08K 3/22 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 29

C08K 3/26 (2006. 01)

C08K 3/38 (2006. 01)

(73) 专利权人 四川东材科技集团股份有限公司

C08J 5/24 (2006. 01)

地址 621000 四川省绵阳市高新区普明南路
95 号

B32B 15/08 (2006. 01)

B32B 15/20 (2006. 01)

(72) 发明人 邵亚婷 黄杰 刘锋 唐安斌
李建学

B32B 17/04 (2006. 01)

B32B 37/06 (2006. 01)

(74) 专利代理机构 成都蓉信三星专利事务所
51106

B32B 37/10 (2006. 01)

H05K 1/03 (2006. 01)

代理人 刘克勤

(56) 对比文件

(51) Int. Cl.

CN 101643570 A, 2010. 02. 10, 权利要求书,
说明书 3 页最后一段至 7 页第四段, 说明书实施例
8-12.

C08L 63/00 (2006. 01)

CN 101643570 A, 2010. 02. 10, 权利要求书,
说明书 3 页最后一段至 7 页第四段, 说明书实施例
8-12.

C08L 79/08 (2006. 01)

CN 101597308 A, 2009. 12. 09, 权利要求书.

C08L 63/02 (2006. 01)

CN 1803887 A, 2006. 07. 19, 权利要求书.

C08L 79/04 (2006. 01)

C08L 71/12 (2006. 01)

C08L 61/06 (2006. 01)

C08G 59/50 (2006. 01)

C08K 5/5399 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

审查员 李燕芳

权利要求书 3 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

级电绝缘材料。

无卤阻燃树脂组合物及用于制备预浸料、层
压板的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无卤阻燃树脂组合物, 配
料组分及重量配比包括树脂以无溶剂计 20 ~ 70
重量份、溶剂 20 ~ 70 重量份、固化剂 0 ~ 50 重量
份、无机阻燃剂 8 ~ 35 重量份、促进剂 0. 01 ~ 1 重
量份、以及磷腈阻燃剂 3 ~ 30 重量份; 在 20℃ ~
60℃ 温度下将各组分混合搅拌制得胶液, 再将玻
璃布通过立式或卧式上胶机涂敷无卤阻燃树脂胶
液并经过上胶机的烘道预烘, 制得玻璃布预浸料;
进一步经裁剪后放入热压机热压成型制得到无卤
阻燃玻璃布层压板或模压复合材料。采用本发明,
制得的无卤阻燃玻璃布层压板能够满足大型电机
电器、电子器件及环保需求, 适用作电子产品的层
压板材、电机和变压器等众多电器产品的 F 级、H

CN 102134376 B

1. 一种无卤阻燃树脂组合物,其特征是配料组分及重量配比包括:树脂以无溶剂计 20 ~ 70 重量份、溶剂 20 ~ 70 重量份、固化剂 0 ~ 50 重量份、无机阻燃剂 8 ~ 35 重量份、促进剂 0.01 ~ 1 重量份、以及磷腈阻燃剂 3 ~ 30 重量份;

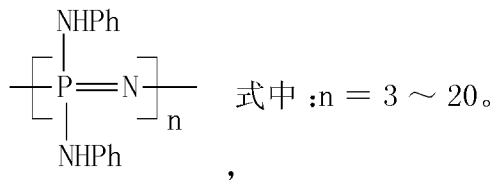
所述树脂为苯并噁嗪树脂、环氧树脂、二苯醚树脂、聚胺-酰亚胺树脂、酚醛树脂中的一种或两种以上的混合物;

所述溶剂为甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚醋酸酯、甲乙酮、环己酮、丁酮或丙酮中的任一种或两种的混合物;

所述无机阻燃剂为赤磷、碱式碳酸铝钠、氢氧化镁、硼酸锌、二氧化硅或氢氧化铝中的任一种或两种的混合物;

所述促进剂为 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、三氟化硼乙胺中的任一种或两种的混合物;

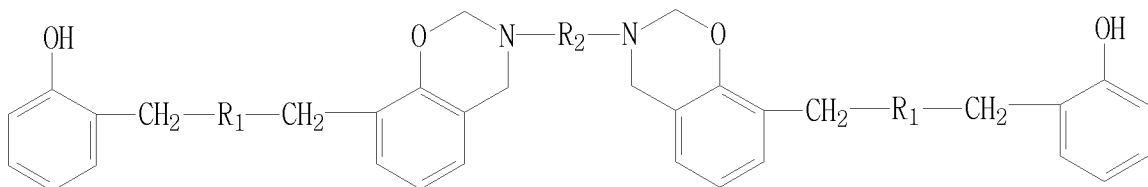
所述磷腈阻燃剂为苯胺基环磷腈:



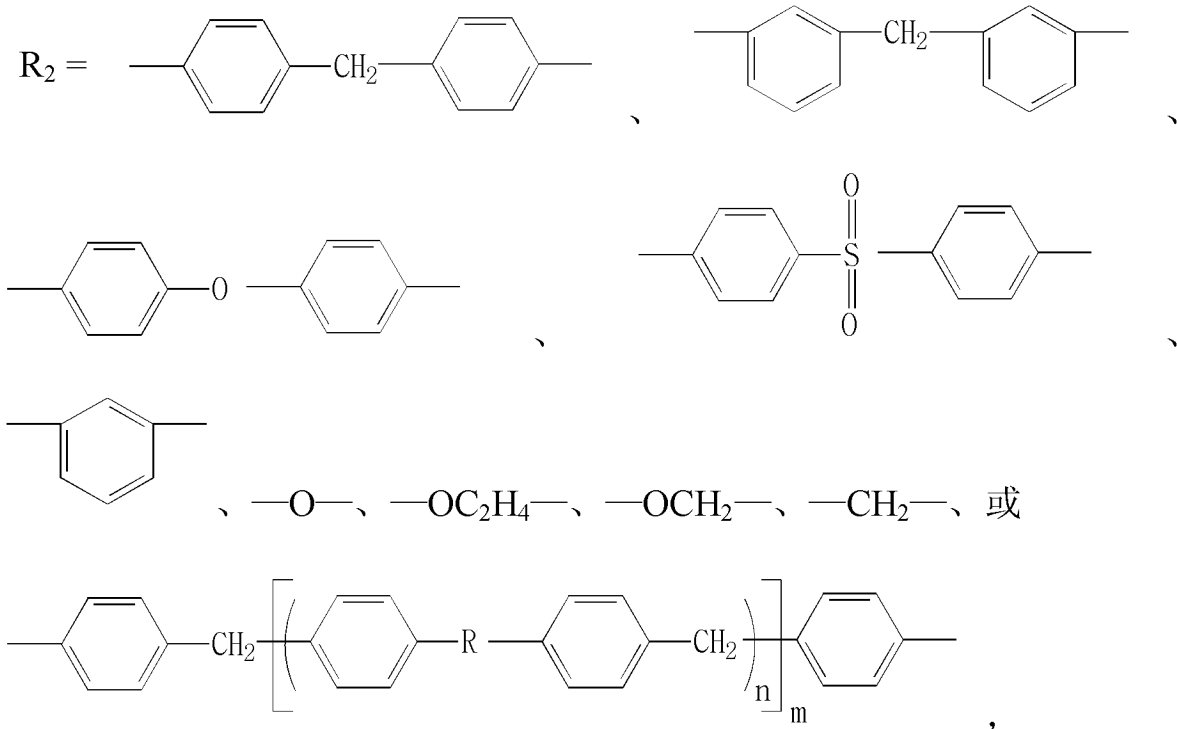
2. 按权利要求 1 所述的无卤阻燃树脂组合物,其特征是:所述固化剂为双酚 A 环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚型酚醛环氧树脂、邻甲酚型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛树脂、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯砜、间苯二胺、间苯二甲胺、二乙基甲苯二胺中的任一种。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的无卤阻燃树脂组合物,其特征是:所述苯并噁嗪树脂为下列结构式 1 或结构式 2 中的一种或两种的混合物;

结构式 1 为:



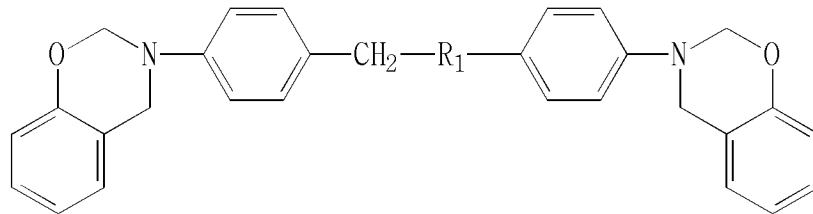
式中: $R_1 = -O-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、或 $-CH_2-$;



式中：

$n = 1 \sim 3 ; m = 1 \sim 3 ; R = -O-、-OC_2H_4-、-OCH_2-、或 -CH_2-$ ；

结构式 2 为：



式中： $R_1 = -O-、-OC_2H_4-、-OCH_2-、或 -CH_2-$ 。

4. 按权利要求 1 所述的无卤阻燃树脂组合物用于制备预浸料的方法，其特征是包括下列步骤：

a、制备无卤阻燃树脂胶液：

(a) 取配料各组分，配料组分及重量配比包括：树脂以无溶剂计 20 ~ 70 重量份、溶剂 20 ~ 70 重量份、固化剂 0 ~ 50 重量份、无机阻燃剂 8 ~ 35 重量份、促进剂 0.01 ~ 1 重量份、以及磷腈阻燃剂 3 ~ 30 重量份；

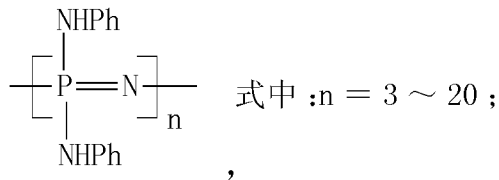
所述树脂为苯并噁嗪树脂、环氧树脂、二苯醚树脂、聚胺-酰亚胺树脂、酚醛树脂中的一种或两种以上的混合物；

所述溶剂为甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚醋酸酯、甲乙酮、环己酮、丁酮或丙酮中的任一种或两种的混合物；

所述无机阻燃剂为赤磷、碱式碳酸铝钠、氢氧化镁、硼酸锌、二氧化硅或氢氧化铝中的任一种或两种的混合物；

所述促进剂为 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、三氟化硼乙胺中的任一种或两种的混合物；

所述磷腈阻燃剂为苯胺基环磷腈：



(b) 室温下,配胶罐中分别加入步骤(a)所述配方量的树脂、磷腈阻燃剂、以及溶剂,在20℃~60℃温度下搅拌0.5~2小时后,加入无机阻燃剂、固化剂和促进剂,搅拌1~3小时待搅拌溶解均匀后,取样,用小刀法测试胶液的成型时间,在160℃热板条件下、当成型时间为180~600秒之间时,无卤阻燃树脂胶液即配制完毕;

b、制备玻璃布预浸料:

将玻璃布通过立式或卧式上胶机涂敷步骤a所述无卤阻燃树脂胶液并经过上胶机的烘道预烘,上胶机烘道24m,分为3段、每段8m,烘焙温度范围在70℃~160℃,上胶机的车速在1.5~8m/min,即制得玻璃布预浸料。

5. 按权利要求4所述的无卤阻燃树脂组合物用于制备预浸料的方法,其特征是:所述固化剂为双酚A环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚型酚醛环氧树脂、邻甲酚型酚醛环氧树脂、双酚A型酚醛环氧树脂、双酚A型酚醛树脂、4,4-二氨基二苯甲烷、4,4-二氨基二苯砜、间苯二胺、间苯二甲胺、二乙基甲苯二胺中的任一种。

6. 按权利要求4或5所述的无卤阻燃树脂组合物用于制备层压板的方法,其特征是包括下列步骤:

a、制备无卤阻燃树脂胶液;

b、制备玻璃布预浸料;

c、压制无卤阻燃玻璃布层压板:

取按工艺要求裁成所需尺寸的玻璃布预浸料及铜箔,将不放置或在表面或在中间层放置有铜箔的预浸料组合材料摆放在两面涂有脱模剂的光滑不锈钢板上,送入装有热板的普通热压机或真空热压机,在温度控制在130℃~180℃、压力控制在1~30MPa的条件下热压成型,根据成型层压板材的厚度0.2mm~80mm、确定热压成型时间在2h~10h范围内,即制得无卤阻燃玻璃布层压板。

无卤阻燃树脂组合物及用于制备预浸料、层压板的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子化合物的组合物及其用途,涉及一种无卤阻燃树脂组合物及用于制备预浸料、层压板的方法。制得的无卤阻燃玻璃布层压板适用作电子产品的层压板材、电机和变压器等众多电器产品的 F 级、H 级电绝缘材料。

背景技术

[0002] 欧盟委员会于 2003 年 2 月 13 日在其《官方公报》上公布了《废旧电子电器设备指令》(简称《WEEE 指令》)和《电子电器设备中限制使用某些有害物质指令》(简称《RoHS 指令》),要求从 2006 年 7 月 1 日起,在新投放市场的电子电器设备中,禁止使用铅、汞、镉、六价铬、多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)等有害物质。这两项禁令是人类社会在经历了长期工业化社会对人类自身生存环境造成了严重的污染、破坏,付出了惨痛的代价后,所采取的符合全球可持续发展,保护环境的一项重要措施。无卤阻燃玻璃布层压板在加工、应用、火灾、废弃处理,包括回收、掩埋、焚烧过程中,不会产生对人体和环境有害的物质,具体地说,是不含卤、铅、镉等元素的阻燃型玻璃布层压板,这种阻燃玻璃布层压板在燃烧时具有发烟量少,难闻气味小的特点。

[0003] 现有技术中,许多 UL94V-0 级(美国 Underwriters Laboratories 实验室 94 版垂直燃烧试验标准中的阻燃等级,简称 V-0 级)阻燃层压板,比如:环氧系列层压板均采用溴系阻燃剂;苯并恶嗪树脂体系、酚醛树脂体系、二苯醚树脂体系本身很难达到 V-0 级,所以采用加入无机阻燃剂或者溴系阻燃剂,加入无机阻燃剂会使制品的粘合性差、易于分层;而对于聚胺—酰亚胺树脂体系没有报道阻燃性能达到 V-0 级。溴系阻燃剂虽然阻燃效果较好,板材的性价比优异,但其对环境及人类的危害已经引起人们的重视,已被许多国家和地区立法所禁止采用;而无机阻燃剂往往需要大量加入(一般 >30%)才能使板材达到较好的阻燃性,但同时由于无机填料的大量加入导致层压制品的粘合性及其它加工等性能显著下降,不能满足板材高强度等诸多要求。为此,世界各国都在积极开发能够满足 V-0 级无卤阻燃要求的玻璃布层压板。

[0004] 虽然苯并恶嗪树脂体系、酚醛树脂体系的层压板具有一定的阻燃性能,但因分子结构中含氮量以及氮系阻燃能力的限制,制得的板材虽然可保持较高的强度,但阻燃性仅能达到 UL94V-2 级、UL94V-1 级(美国 Underwriters Laboratories 实验室 94 版垂直燃烧试验标准中的阻燃等级,简称为 V-2 级、V-1 级),不能满足 V-0 级的要求,所以提高树脂的阻燃性成为层压板面临解决的迫切问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的旨在克服上述现有技术中的不足,提供一种能够满足大型电机电器、电子器件及环保需求的无卤阻燃树脂组合物及用于制备预浸料、层压板的方法,从而在不影响其基体树脂基层压板材料机械电气性能的前提下,使制品燃烧性达到 V-0 级。

[0006] 本发明的内容是:一种无卤阻燃树脂组合物,其特征是配料组分及重量配比包括:

树脂以无溶剂计 20 ~ 70 重量份、溶剂 20 ~ 70 重量份、固化剂 0 ~ 50 重量份、无机阻燃剂 8 ~ 35 重量份、促进剂 0.01 ~ 1 重量份、以及磷腈阻燃剂 3 ~ 30 重量份；

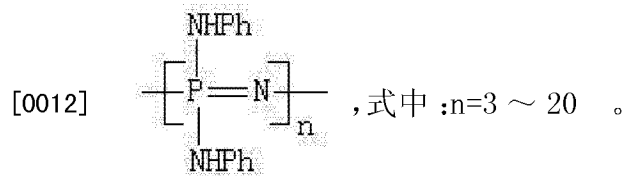
[0007] 所述树脂为苯并恶嗪树脂、环氧树脂、二苯醚树脂、聚胺—酰亚胺树脂、酚醛树脂中的一种或两种以上的混合物；

[0008] 所述溶剂为甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚醋酸酯、甲乙酮、环己酮、丁酮或丙酮中的任一种或两种的混合物；

[0009] 所述无机阻燃剂为赤磷、碱式碳酸铝钠、氢氧化镁、硼酸锌、二氧化硅或氢氧化铝中的任一种或两种的混合物；

[0010] 所述促进剂为 2- 甲基咪唑、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、2- 苯基咪唑、2- 十一烷基咪唑、三氟化硼乙胺中的任一种或两种的混合物；

[0011] 所述磷腈阻燃剂为苯胺基环磷腈(为聚磷腈中一种)：

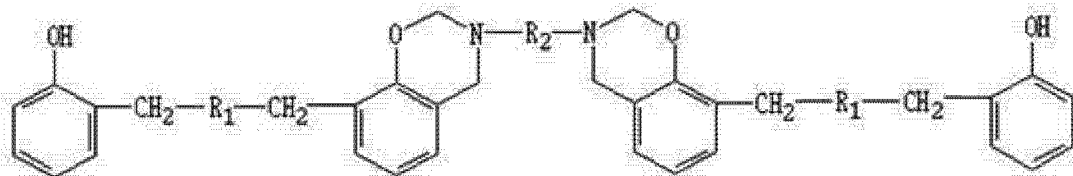


[0013] 本发明的内容中 :所述固化剂可以为双酚 A 环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚型酚醛环氧树脂、邻甲酚型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛树脂、4, 4- 二氨基二苯甲烷、4, 4- 二氨基二苯砜、间苯二胺、间苯二甲胺、二乙基甲苯二胺中的任一种。

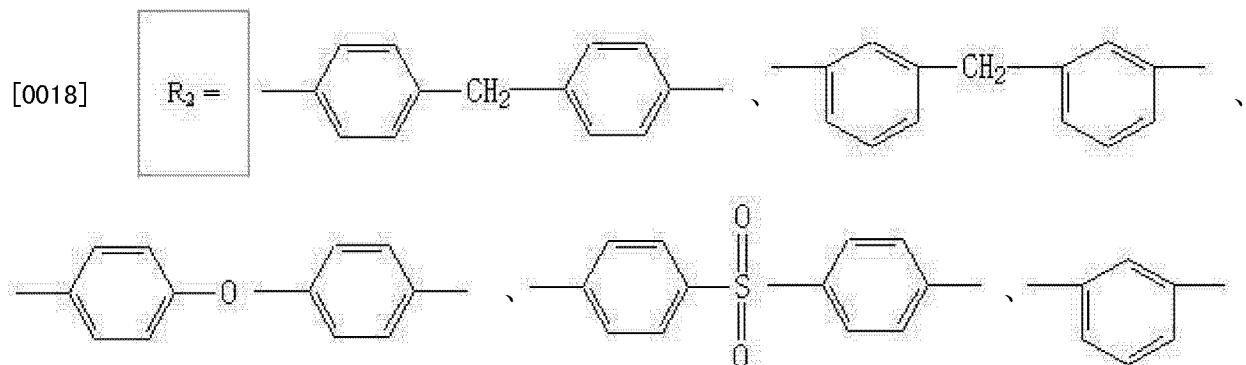
[0014] 本发明的内容中 :所述苯并恶嗪树脂可以为下列结构式 1 或结构式 2 中的一种或两种的混合物；

[0015] 结构式 1 为：

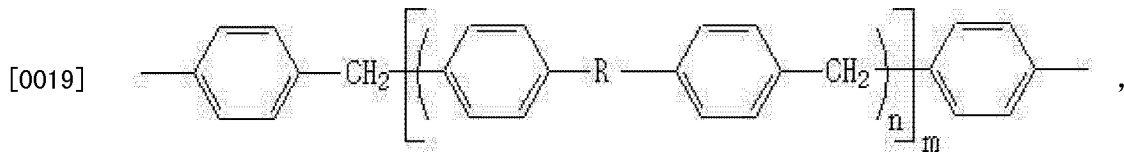
[0016]



[0017] 式中 :R₁ = —O—、—OC₂H₄—、—OCH₂—、或—CH₂—；



、—O—、—OC₂H₄—、—OCH₂—、—CH₂—、或

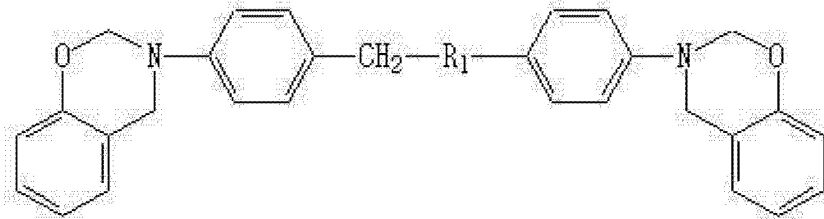


[0020] 式中：

[0021] $n=1 \sim 3$ ； $m=1 \sim 3$ ； $R = -O-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、或 $-CH_2-$ ；

[0022] 结构式 2 为：

[0023]



[0024] 式中： $R_1 = -O-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、或 $-CH_2-$ 。

[0025] 本发明的另一内容是：所述无卤阻燃树脂组合物用于制备预浸料的方法，其特征是包括下列步骤：

[0026] a、制备无卤阻燃树脂胶液：

[0027] (a) 取配料各组分，配料组分及重量配比包括：树脂以无溶剂计 20 ~ 70 重量份、溶剂 20 ~ 70 重量份、固化剂 0 ~ 50 重量份、无机阻燃剂 8 ~ 35 重量份、促进剂 0.01 ~ 1 重量份、以及磷腈阻燃剂 3 ~ 30 重量份；

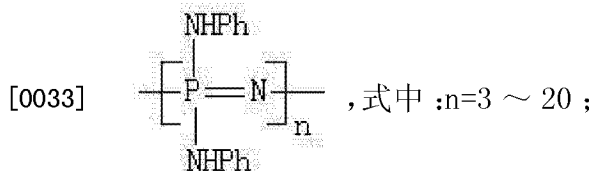
[0028] 所述树脂为苯并恶嗪树脂、环氧树脂、二苯醚树脂、聚胺—酰亚胺树脂、酚醛树脂中的一种或两种以上的混合物；

[0029] 所述溶剂为甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚醋酸酯、甲乙酮、环己酮、丁酮或丙酮中的任一种或两种的混合物；

[0030] 所述无机阻燃剂为赤磷、碱式碳酸铝钠、氢氧化镁、硼酸锌、二氧化硅或氢氧化铝中的任一种或两种的混合物；

[0031] 所述促进剂为 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、三氟化硼乙胺中的任一种或两种的混合物；

[0032] 所述磷腈阻燃剂为苯胺基环磷腈(为聚磷腈中一种)：



[0034] 该无卤阻燃树脂胶液(即无卤阻燃树脂组合物)配料组分及重量配比同本发明的内容的记载；

[0035] (b) 室温下，配胶罐中分别加入步骤(a)所述配方量的树脂、磷腈阻燃剂、以及溶剂，在 20℃ ~ 60℃ 温度下搅拌 0.5 ~ 2 小时后，加入无机阻燃剂、固化剂和促进剂，搅拌 1 ~ 3 小时待搅拌溶解均匀后，取样，用小刀法测试胶液的成型时间，在 160℃ 热板条件下、当成型时间为 180 ~ 600 秒之间时，无卤阻燃树脂胶液即配制完毕；

[0036] b、制备玻璃布预浸料：

[0037] 将玻璃布通过立式或卧式上胶机涂敷步骤 a 所述无卤阻燃树脂胶液并经过上胶机的烘道预烘，上胶机烘道约 24m，分为 3 段、每段 8 m，烘焙温度范围在 70℃～160℃，上胶机的车速(线速度)在 1.5～8m/min，即制得玻璃布预浸料，玻璃布预浸料的指标为：流动性为 20～35mm，可溶性树脂含量≥95%，挥发物≤3%。

[0038] 本发明的另一内容中：所述固化剂为双酚 A 环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚型酚醛环氧树脂、邻甲酚型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛树脂、4,4-二氨基二苯甲烷、4,4-二氨基二苯砜、间苯二胺、间苯二甲胺、二乙基甲苯二胺中的任一种。

[0039] 本发明的另一内容还包括：所述的无卤阻燃树脂组合物用于制备层压板的方法，其特征是包括下列步骤：

[0040] a、制备无卤阻燃树脂胶液，同本发明的另一内容的记载；

[0041] b、制备玻璃布预浸料，同本发明的另一内容的记载；

[0042] c、压制无卤阻燃玻璃布层压板：

[0043] 取按工艺要求裁成所需尺寸的玻璃布预浸料及铜箔，将不放置或在表面或在中间层放置有铜箔的预浸料组合材料摆放在两面涂有脱模剂的光滑不锈钢板上，送入装有热板的普通热压机或真空热压机，在温度控制在 130℃～180℃、压力控制在 1～30MPa 的条件下热压成型，根据成型层压板材的厚度 0.2mm～80mm、确定热压成型时间在 2h～10h 范围内，即制得无卤阻燃玻璃布层压板。

[0044] 步骤 c 所述玻璃布预浸料及铜箔的尺寸可以为长 2000mm～2500mm、宽 1000mm～1270mm。

[0045] 与现有技术相比，本发明具有下列特点和有益效果：

[0046] (1) 本发明采用以苯胺基环磷腈为代表的磷腈阻燃剂，其磷氮含量高达 13%、18%，自熄性强，特别与无机填料复配后，协同阻燃效应突出，仅需较少的用量(在层压制品含量 < 10%)，即可发挥优异的阻燃性能，同时大大降低了无机填料的用料，对材料本身的物理机械性能的保持具有显著优势；

[0047] (2) 采用本发明，基体树脂溶液(即无卤阻燃树脂胶液、无卤阻燃树脂组合物)采用了无卤阻燃的原材料，树脂溶液及玻璃布层压板、覆铜板基板在生产和使用都能满足环保的要求；

[0048] (3) 本发明制备的玻璃布层压板采用磷腈阻燃剂与无机阻燃剂复配协同树脂阻燃的方式，极大的降低了材料成本；

[0049] (4) 采用本发明制备的层压板，实现了 V-0 级无卤阻燃，并且长期使用温度高于 155℃ 以上的耐高温玻璃布层压板，高温下机械、电气性能优异可以满足大电机行业、干式变压器行业、国防军工、石油行业对耐高温复合材料、结构材料的需求；

[0050] (5) 本发明制备电工用玻璃布层压板或覆铜板基板或其他用途的玻璃布层、模压复合材料，在不影响其基体树脂基层压板材料机械电气性能的前提下、制品燃烧性达到 V-0 级；产品制备工艺简单，容易操作，相对原料价格低廉，来源广泛，具有实际的使用价值和应用的前景，实用性强。

具体实施方式

[0051] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,但不能理解为是对本发明保护范围的限制,该领域的技术人员根据上述本发明的内容对本发明作出的一些非本质的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0052] 以下实施例中各配料组分物质的量均为重量份(例如:均为克或千克)。

[0053] 实施例 1:

[0054] a、胶液配制:

[0055] 室温下,在配胶罐中分别加入环氧树脂 50 份、环己酮 50 份、甲苯 15 份、磷腈阻燃剂 20 份,在 20℃温度下搅拌 0.5 小时后,加入无机阻燃剂二氧化硅 25 份、4,4-二氨基二苯甲烷 15 份、促进剂 2-甲基咪唑 1 份,搅拌 1 小时,取样,用小刀法测试胶液的成型时间(160℃热板) 200 秒,胶液配制完毕;

[0056] b、玻璃布预浸料制备:

[0057] 将玻璃布通过立式或卧式上胶机涂敷无卤阻燃树脂胶液并经过上胶机的烘道预烘,上胶机烘道 24m,分为 3 段,每段 8 m,设定上胶机烘道的烘焙温度范围和上胶机的车速线速度,并使玻璃布预浸料中的无卤阻燃树脂流动性、可溶性树脂含量、挥发物保持在规定的范围内。(具体的工艺参数见表 1);

[0058] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制:

[0059] 按工艺要求裁成所需尺寸(一般为 1000mm×2000mm 或 1270mm×2500mm)的玻璃布预浸料及铜箔,将不放置或在表面或在中间层放置一定数量铜箔的预浸料组合材料摆放在两面涂有脱模剂的光滑不锈钢板上,送入装有热板的普通热压机或真空热压机,设定压制温度、压力、成型层压板材厚度、热压成型时间,即制得无卤阻燃玻璃布层压板。(具体的工艺参数见表 2)。

[0060] 实施例 2:

[0061] a、胶液配制:

[0062] 室温下,配胶罐中分别加入聚胺一酰亚胺树脂 50 份、甲苯 40 份、乙二醇二甲醚 25 份、磷腈阻燃剂 10.5 份,在 50℃搅拌 2 小时后,加入无机阻燃剂氢氧化铝 10.5 份、固化剂双酚 A 环氧树脂 15 份、促进剂三氟化硼乙胺 0.5 份,搅拌 1 小时,取样,用小刀法测试胶液的成型时间(160℃热板) 600 秒,胶液配制完毕;

[0063] b、玻璃布预浸料制备:

[0064] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1);

[0065] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制:

[0066] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。

[0067] 实施例 3:

[0068] a、胶液配制:

[0069] 室温下,在配胶罐中分别加入苯并恶嗪树脂(发明内容中结构式 2) 70 份、二甲基甲酰胺 20 份、甲乙酮 35 份、磷腈阻燃剂 3 份,在 60℃搅拌 2 小时后,加入无机阻燃剂氢氧化镁 20 份、促进剂 2-苯基咪唑 0.01 份,搅拌 1 小时,取样,用小刀法测试胶液的成型时间(160℃热板) 550 秒,胶液配制完毕;

[0070] b、玻璃布预浸料制备:

- [0071] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0072] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0073] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0074] 实施例 4：
- [0075] a、胶液配制：
- [0076] 室温下，在配胶罐中分别加入二苯醚树脂 50 份，环氧树脂 2 份，甲苯 20 份，丁酮 35 份，磷腈阻燃剂 12 份。在 40℃ 温度下搅拌 2 小时后，加入无机阻燃剂碱式碳酸铝钠 15 份、促进剂 2-苯基咪唑 0.1 份，搅拌 2 小时，取样，用小刀法测试胶液的成型时间(160℃ 热板) 在 580 秒，胶液配制完毕；
- [0077] b、玻璃布预浸料制备：
- [0078] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0079] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0080] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0081] 实施例 5：
- [0082] a、胶液配制：
- [0083] 室温下，在配胶罐中分别加入酚醛树脂 20 份，环氧树脂 50 份，乙二醇二甲醚 70 份，磷腈阻燃剂 18 份。在 60℃ 温度下搅拌 0.5 小时后，加入无机阻燃剂氢氧化镁 15 份、促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑 0.02 份，搅拌 3 小时，取样，用小刀法测试胶液的成型时间(160℃ 热板) 180 秒，胶液配制完毕；
- [0084] b、玻璃布预浸料制备：
- [0085] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0086] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0087] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0088] 实施例 6：
- [0089] a、胶液配制：
- [0090] 室温下，在配胶罐中分别加入酚醛树脂 40 份、甲苯 20 份、丁酮 35 份、磷腈阻燃剂 13 份，在 20℃～60℃ 温度下搅拌 2 小时后，加入无机阻燃剂二氧化硅 20 份、固化剂苯酚型酚醛环氧树脂 30 份、促进剂十一烷基咪唑 0.01 份，搅拌 1.5 小时，取样，用小刀法测试胶液的成型时间(160℃ 热板) 190 秒，胶液配制完毕；
- [0091] b、玻璃布预浸料制备：
- [0092] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0093] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0094] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0095] 实施例 7：
- [0096] a、胶液配制：
- [0097] 室温下，在配胶罐中分别加入苯并恶嗪树脂 60 份、环氧树脂 10 份、甲苯 70 份、磷腈阻燃剂 3 份，在 50℃ 温度下搅拌 0.5 小时后，加入无机阻燃剂氢氧化铝 10 份、促进剂三氟化硼乙胺 0.01 份，搅拌 3 小时，取样，用小刀法测试胶液的成型时间(160℃ 热板) 560 秒，胶液配制完毕；

- [0098] b、玻璃布预浸料制备：
- [0099] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0100] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0101] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0102] 实施例 8：
- [0103] a、胶液配制：
- [0104] 室温下，在配胶罐中分别加入苯并恶嗪树脂 [发明内容中结构式 1]40 份、苯并恶嗪树脂 [发明内容中结构式 2]10 份、二甲基乙酰胺 20 份、甲苯 35 份、磷腈阻燃剂 3 份，在 40℃ 温度下搅拌 2 小时后，加入无机阻燃剂二氧化硅 15 份、固化剂邻甲酚型酚醛环氧 10 份、促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑 0.01 份、2-苯基咪唑 0.05 份，搅拌 1 小时，取样，用小刀法测试胶液的成型时间 (160℃ 热板) 570 秒，胶液配制完毕；
- [0105] b、玻璃布预浸料制备：
- [0106] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0107] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0108] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0109] 实施例 9：
- [0110] a、胶液配制：
- [0111] 室温下，在配胶罐中分别加入环氧树脂 50、乙二醇乙醚醋酸酯 20 份、甲苯 35 份、磷腈阻燃剂 25 份，在 60℃ 温度下搅拌 1 小时后，加入无机阻燃剂硼酸锌 25 份、固化剂双酚 A 型酚醛树脂 10 份、促进剂 2-苯基咪唑 0.5 份，搅拌 1 小时，取样，用小刀法测试胶液的成型时间 (160℃ 热板) 在 255 秒，胶液配制完毕；
- [0112] b、玻璃布预浸料制备：
- [0113] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0114] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0115] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0116] 实施例 10：
- [0117] a、胶液配制：
- [0118] 室温下，在配胶罐中分别加入聚胺-酰亚胺树脂 50 份、乙二醇乙醚醋酸酯 20 份、甲苯 35 份、磷腈阻燃剂 20 份，在 60℃ 温度下搅拌 1 小时后，加入无机阻燃剂硼酸锌 18 份、双酚 A 型酚醛树脂 10 份、促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑 0.02 份、三氟化硼乙胺 0.01 份，搅拌 1 小时，取样，用小刀法测试胶液的成型时间 (160℃ 热板) 450 秒，胶液配制完毕；
- [0119] b、玻璃布预浸料制备：
- [0120] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 1)；
- [0121] c、无卤阻燃玻璃布层压板压制：
- [0122] (基本过程见实施例 1、具体的工艺参数见下表 2)。
- [0123] 以下表 1、表 2、表 3 和表 4 为本发明实施例的玻璃布预浸料制备、无卤阻燃玻璃布层压板压制工艺参数，所得制品的技术性能测试结果，与不同树脂体系相同耐热等级的层压板性能的对比情况。
- [0124] 表 1：实施例的玻璃布预浸料制备工艺参数

[0125]

实施 例	烘道温度℃			车速 m/min	流动性 (mm)	可溶性树脂 含量%	挥发物 %
	一段	二段	三段				
1	70	115	135	1.5	25	99.5	0.2
2	80	124	145	2.0	28	98.2	1.2
3	78	130	154	3.5	27	99.2	0.8
4	81	125	147	5.0	22	98.9	1.0
5	75	123	145	8.0	35	99.0	1.3
6	73	125	141	4.5	33	98.7	1.1
7	82	129	154	4.2	34	99.1	0.9
8	79	124	146	4.1	32	99.2	0.8
9	76	115	147	4.6	20	99.0	1.1
10	75	121	160	3.9	29	95.0	3.0

[0126] 表 2 : 实施例的无卤阻燃玻璃布层压板压制工艺参数

[0127]

实施例	预热温度 ℃	压制压力 MPa	板材厚度 mm	热压温度 ℃	热压成型时间 h
1	130	1~29	25	175	4
2	145	1~29	10	180	2
3	150	1~30	18	175	3
4	156	1~29	12	180	2
5	149	1~29	15	175	2
6	150	1~30	12	175	2
7	152	1~29	80	175	10
8	151	1~29	10	175	2
9	150	1~29	2	175	2
10	155	1~29	0.2	180	2

[0128] 表 3 : 实施例所得制品的技术性能测试结果

[0129]

性能 实施例	燃烧性	弯曲强度 (155℃) MPa	介电常数 (1MHz)	平行层向击 穿电压 KV	粘合强度 (N)
1	V-0	292	4.3	70	8920
2	V-0	545	4.2	58	8215
3	V-0	435	4.2	57	7635
4	V-0	392	4.3	45	7150
5	V-0	278	4.3	48	7850
6	V-0	297	4.3	51	7760
7	V-0	425	4.2	65	8110
8	V-0	457	4.3	62	7925
9	V-0	299	4.2	50	7580
10	V-0	456	4.3	48	7290

[0130] 表 4: 本发明 F 级制品与现有不同树脂体系 F 级层压板性能的对比

[0131]

性能 对比例	燃烧性	弯曲强度 (155℃) MPa	介电常数 (1MHz)	平行层向 击穿电压 KV	粘合强度 (N)	
苯并恶嗪体 系板	本发明	V-0	455	4.2	65	8010
	现有	V-1	395	4.3	45	7110
环氧树脂体 系板	本发明	V-0	352	4.2	68	8490
	现有	V-0	252	4.4	70	8650
二苯醚树脂 体系板	本发明	V-0	392	4.3	45	7150
	现有	V-2	303	4.5	45	6925
聚胺—酰亚 胺体系板	本发明	V-0	545	4.3	58	8020
	现有	V-2	550	4.4	52	7430
酚醛树脂体 系板	本发明	V-0	297	4.3	45	7350
	现有	V-1	212	4.4	39	6820

[0132] 实施例 11—17:

[0133] 一种无卤阻燃树脂组合物, 配料组分及重量配比包括: 树脂以无溶剂计 20 ~ 70 重量份、溶剂 20 ~ 70 重量份、固化剂 0 ~ 50 重量份、无机阻燃剂 8 ~ 35 重量份、促进剂 0.01 ~ 1 重量份、以及磷腈阻燃剂 3 ~ 30 重量份;

[0134] 各实施例的具体配料组分及重量配比见下表:

[0135]

实施例编号	11	12	13	14	15	16	17
质量份	11	12	13	14	15	16	17
组分							
树脂	20	28	36	45	53	61	70
溶剂	20	28	36	46	54	62	70
固化剂	0	5	15	25	35	43	50
无机阻燃剂	8	13	18	23	27	31	35
促进剂	0.01	0.1	0.26	0.4	0.56	0.8	1
磷腈阻燃剂	3	8	13	18	22	26	30

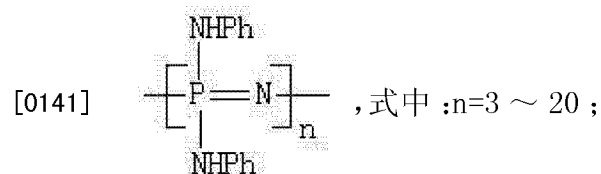
[0136] 上述实施例 11—17 中：所述树脂可以为苯并恶嗪树脂、环氧树脂、二苯醚树脂、聚胺—酰亚胺树脂、酚醛树脂中的一种或两种以上的混合物；

[0137] 上述实施例 11—17 中：所述溶剂可以为甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚醋酸酯、甲乙酮、环己酮、丁酮或丙酮中的任一种或两种的混合物；

[0138] 上述实施例 11—17 中：所述无机阻燃剂可以为赤磷、碱式碳酸铝钠、氢氧化镁、硼酸锌、二氧化硅或氢氧化铝中的任一种或两种的混合物；

[0139] 上述实施例 11—17 中：所述促进剂可以为 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、三氟化硼乙胺中的任一种或两种的混合物；

[0140] 上述实施例 11—17 中：所述磷腈阻燃剂可以为苯胺基环磷腈：

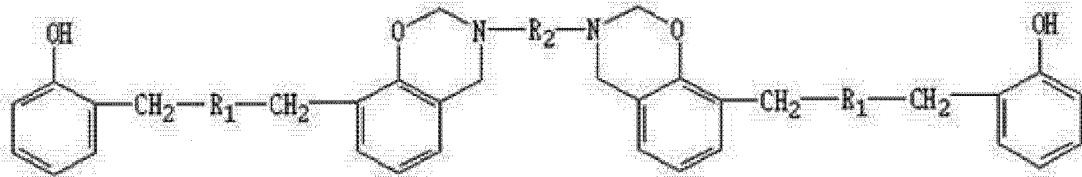


[0142] 上述实施例 11—17 中：所述固化剂可以为双酚 A 环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚型酚醛环氧树脂、邻甲酚型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛树脂、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯砜、间苯二胺、间苯二甲胺、二乙基甲苯二胺中的任一种。

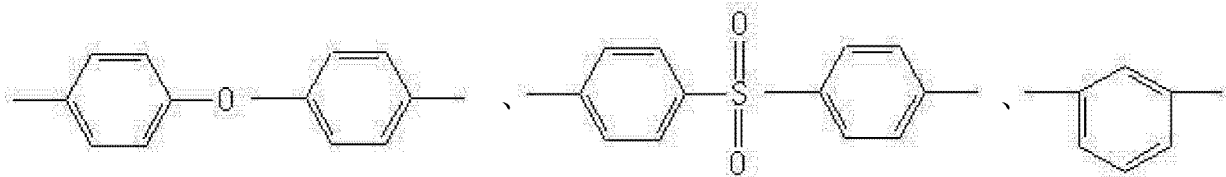
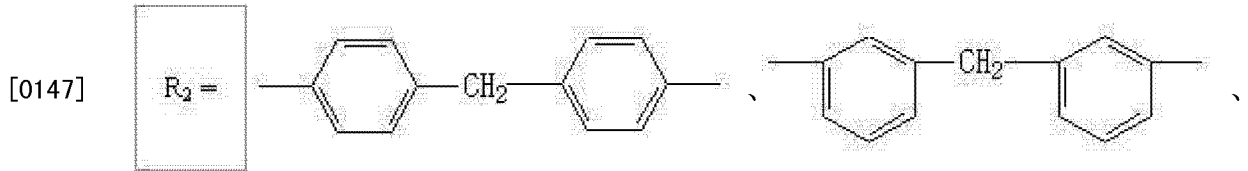
[0143] 上述实施例 11—17 中：所述苯并恶嗪树脂可以为下列结构式 1 或结构式 2 中的一种或两种的混合物；

[0144] 结构式 1 为：

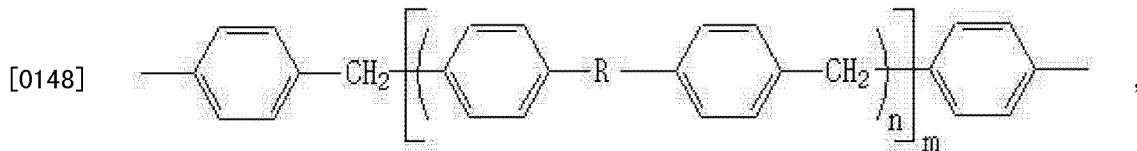
[0145]



[0146] 式中： $R_1 = -O-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、或 $-CH_2-$ ；



、 $-O-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、或

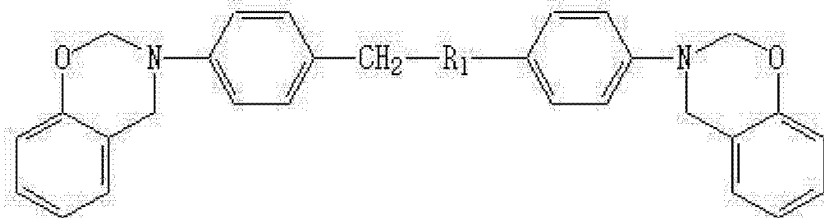


[0149] 式中：

[0150] $n=1 \sim 3$ ； $m=1 \sim 3$ ； $R = -O-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、或 $-CH_2-$ ；

[0151] 结构式 2 为：

[0152]



[0153] 式中： $R_1 = -O-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、或 $-CH_2-$ 。

[0154] 实施例 18：

[0155] 无卤阻燃树脂组合物用于制备预浸料的方法，包括下列步骤：

[0156] a、制备无卤阻燃树脂胶液：

[0157] (a)取配料各组分，配料组分及重量配比同实施例 1—10 中任一，或同实施例 11—17 中无卤阻燃树脂组合物中任一；

[0158] (b) 室温下，配胶罐中分别加入配方量的树脂、磷腈阻燃剂、以及溶剂，在 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 温度下搅拌 0.5 ~ 2 小时后，加入无机阻燃剂、固化剂和促进剂，搅拌 1 ~ 3 小时待搅拌溶解均匀后，取样，用小刀法测试胶液的成型时间，在 160°C 热板条件下、当成型时间为 180 ~ 600 秒之间时，无卤阻燃树脂胶液即配制完毕；

[0159] b、制备玻璃布预浸料：

[0160] 将玻璃布通过立式或卧式上胶机涂敷步骤 a 所述无卤阻燃树脂胶液并经过上胶机的烘道预烘,上胶机烘道约 24m,分为 3 段、每段 8 m,烘焙温度范围在 70℃~160℃,上胶机的车速(线速度)在 1.5~8m/min,即制得玻璃布预浸料,玻璃布预浸料的指标为:流动性为 20~35mm,可溶性树脂含量 \geq 95%,挥发物 \leq 3%。

[0161] 实施例 19:

[0162] 无卤阻燃树脂组合物用于制备预浸料的方法,包括下列步骤:

[0163] a、制备无卤阻燃树脂胶液:

[0164] (a)取配料各组分,配料组分及重量配比同实施例 1—10 中任一,或同实施例 11—17 中无卤阻燃树脂组合物中任一;

[0165] (b)室温下,配胶罐中分别加入配方量的树脂、磷腈阻燃剂、以及溶剂,在 20℃温度下搅拌 2 小时后,加入无机阻燃剂、固化剂和促进剂,搅拌 3 小时待搅拌溶解均匀后,取样,用小刀法测试胶液的成型时间,在 160℃热板条件下、当成型时间为 180~600 秒之间时,无卤阻燃树脂胶液即配制完毕;

[0166] b、制备玻璃布预浸料:

[0167] 将玻璃布通过立式或卧式上胶机涂敷步骤 a 所述无卤阻燃树脂胶液并经过上胶机的烘道预烘,上胶机烘道约 24m,分为 3 段、每段 8 m,烘焙温度范围在 70℃~160℃,上胶机的车速(线速度)在 1.5m/min,即制得玻璃布预浸料,玻璃布预浸料的指标为:流动性为 20~35mm,可溶性树脂含量 \geq 95%,挥发物 \leq 3%。

[0168] 实施例 20:

[0169] 无卤阻燃树脂组合物用于制备预浸料的方法,包括下列步骤:

[0170] a、制备无卤阻燃树脂胶液:

[0171] (a)取配料各组分,配料组分及重量配比同实施例 1—10 中任一,或同实施例 11—17 中无卤阻燃树脂组合物中任一;

[0172] (b)室温下,配胶罐中分别加入配方量的树脂、磷腈阻燃剂、以及溶剂,在 60℃温度下搅拌 0.5 小时后,加入无机阻燃剂、固化剂和促进剂,搅拌 1 小时待搅拌溶解均匀后,取样,用小刀法测试胶液的成型时间,在 160℃热板条件下、当成型时间为 180~600 秒之间时,无卤阻燃树脂胶液即配制完毕;

[0173] b、制备玻璃布预浸料:

[0174] 将玻璃布通过立式或卧式上胶机涂敷步骤 a 所述无卤阻燃树脂胶液并经过上胶机的烘道预烘,上胶机烘道约 24m,分为 3 段、每段 8 m,烘焙温度范围在 70℃~160℃,上胶机的车速(线速度)在 8m/min,即制得玻璃布预浸料,玻璃布预浸料的指标为:流动性为 20~35mm,可溶性树脂含量 \geq 95%,挥发物 \leq 3%。

[0175] 实施例 21:

[0176] 无卤阻燃树脂组合物用于制备预浸料的方法,包括下列步骤:

[0177] a、制备无卤阻燃树脂胶液:

[0178] (a)取配料各组分,配料组分及重量配比同实施例 1—10 中任一,或同实施例 11—17 中无卤阻燃树脂组合物中任一;

[0179] (b)室温下,配胶罐中分别加入配方量的树脂、磷腈阻燃剂、以及溶剂,在 40℃温度下搅拌 1 小时后,加入无机阻燃剂、固化剂和促进剂,搅拌 2 小时待搅拌溶解均匀后,取样,

用小刀法测试胶液的成型时间,在160℃热板条件下、当成型时间为180~600秒之间时,无卤阻燃树脂胶液即配制完毕;

[0180] b、制备玻璃布预浸料:

[0181] 将玻璃布通过立式或卧式上胶机涂敷步骤a所述无卤阻燃树脂胶液并经过上胶机的烘道预烘,上胶机烘道约24m,分为3段、每段8m,烘焙温度范围在70℃~160℃,上胶机的车速(线速度)在4m/min,即制得玻璃布预浸料,玻璃布预浸料的指标为:流动性为20~35mm,可溶性树脂含量 \geq 95%,挥发物 \leq 3%。

[0182] 实施例22:

[0183] 无卤阻燃树脂组合物用于制备层压板的方法,包括下列步骤:

[0184] a、制备无卤阻燃树脂胶液,同实施例1—17中任一;

[0185] b、制备玻璃布预浸料,同实施例18—21中任一;

[0186] c、压制无卤阻燃玻璃布层压板:

[0187] 取按工艺要求裁成所需尺寸的玻璃布预浸料及铜箔,将不放置或在表面或在中间层放置有铜箔的预浸料组合材料摆放在两面涂有脱模剂的光滑不锈钢板上,送入装有热板的普通热压机或真空热压机,在温度控制在130℃~180℃、压力控制在1~30MPa的条件下热压成型,根据成型层压板材的厚度0.2mm~80mm、确定热压成型时间在2h~10h范围内,即制得无卤阻燃玻璃布层压板。

[0188] 所述玻璃布预浸料及铜箔的尺寸一般为1000mm×2000mm或1270mm×2500mm,也可以为长2000mm~2500mm、宽1000mm~1270mm中的任一点的组合。

[0189] 上述实施例中:各步骤的工艺参数和数值等为范围的,任一点均可适用。

[0190] 本发明内容及上述实施例中未具体叙述的技术内容同现有技术。

[0191] 本发明不限于上述实施例,本发明内容所述均可实施并具有所述良好效果。