

(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
2013 年 4 月 25 日 (25.04.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/056426 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 63/00 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
C08L 47/00 (2006.01) *B32B 27/04* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/080943

(22) 国际申请日: 2011 年 10 月 18 日 (18.10.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **广东生益科技股份有限公司 (GUANGDONG SHENGYI SCI. TECH CO., LTD)** [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖科技产业园区北部工业园工业西路 5 号, Guangdong 523000 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **戎潜萍 (RONG, Qian-ping)** [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖科技产业园区北部工业园工业西路 5 号, Guangdong 523000 (CN)。 **何岳山 (HE, Yueshan)** [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖科技产业园区北部工业园工业西路 5 号, Guangdong 523000 (CN)。 **苏世国 (SU, Shiguo)** [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖科技产业园区北部工业园工业西路 5 号, Guangdong 523000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市深南中路新闻大厦 1 号楼 3 楼 307 室, Guangdong 518027 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: HALOGEN-FREE LOW-DIELECTRIC RESIN COMPOSITION, AND PREPREG AND COPPER FOIL LAMINATE MADE BY USING SAME

(54) 发明名称: 无卤低介电树脂组合物及使用其制作的预浸料与覆铜箔层压板

(57) Abstract: A halogen-free low-dielectric resin composition, and a prepreg and a copper foil laminate made by using same. The halogen-free low-dielectric resin composition, based on parts by weight of the organic solid content, comprises: 5 to 90 parts by weight of epoxidized polybutadiene resin; 10 to 90 parts by weight of benzoxazine resin; 10 to 90 parts by weight of epoxy resin; 1 to 50 parts by weight of curing agent; 10 to 50 parts by weight of organic fire retardant; 0.01 to 1 part by weight of curing catalyst; 0.1 to 10 parts by weight of initiator; and 10 to 100 parts by weight of packing. The halogen-free low-dielectric resin composition of the present invention uses the epoxidized polybutadiene resin, so as to not only solve the defect of the polybutadiene but also maintain the advantages on the dielectric property and flexibility, thereby improving the adhesive force thereof with the copper foil. The prepreg and the copper foil laminate that are used for the printed circuit board and made by using the resin composition have the desirable dielectric property, desirable heat resistance, and a high glass-transition temperature, and can satisfy the requirements of high-frequency electronic signal transmission and high-speed information processing in the industry of printed circuit board copper foil plate.

(57) 摘要: 一种无卤低介电树脂组合物以及使用其制作的预浸料与覆铜箔层压板, 该无卤低介电树脂组合物按有机固形物重量份计, 其包括: 环氧化聚丁二烯树脂 5-90 重量份; 苯并噁嗪树脂 10-90 重量份; 环氧树脂 10-90 重量份; 固化剂 1-50 重量份; 有机阻燃剂 10-50 重量份; 固化促进剂 0.01-1 重量份; 引发剂 0.1-10 重量份; 及填料 10-100 重量份。本发明的无卤低介电树脂组合物, 采用环氧化的聚丁二烯不仅改善了聚丁二烯的缺点也很好的保持了在介电与柔韧性方面的优势, 提高其与铜箔的粘合力; 用该树脂组合物所制作的印制电路板用的预浸料和覆铜箔层压板, 具有优良的介电性能, 耐热性好, 高玻璃化转变温度, 可以满足印制电路覆铜板行业电子信号传输的高频化和信息处理的高速化需求。

WO 2013/056426 A1

无卤低介电树脂组合物及使用其制作的预浸料与覆铜箔层压板

技术领域

5 本发明涉及一种树脂组合物，尤其涉及一种无卤低介电树脂组合物及使用其制作的印刷电路用的预浸料与覆铜箔层压板。

背景技术

对于印制电路板中高速高频的信号传递，信号衰减的越小越有利于获得更完整的信号。近年来，随着信息产业的高速发展，对低介电覆铜板的需求进一步加大，要求板材具有更低的介电常数和较小的介电损耗。而普通的 FR-4 在 1GHz 条件下的介电常数 (Dk) 在 4.3-4.8，其介电损耗 (Df) 0.02-0.025；在 1MHz 条件下的 Dk 4.5-5.0，其介电损耗 (Df) 0.015-0.02，因此，普通的 FR-4 无法满足高频信号传输的速度及信号传输的完整性。

15 制备低介电覆铜板有很多种方法，如氰酸酯型、聚苯醚型、四氟乙烯型、双马来酰亚胺型等覆铜板，但存在价格高、工艺复杂等问题。利用聚丁二烯的低极性和柔韧性制备覆铜板的专利还较少。中国专利 200710162020.9 报导，1，2-聚丁二烯在低温和高温引发剂的分步自由基聚合的作用下制得的树脂板 DK2.5，DF0.0015，层压板的 DK3.2，
20 DF0.0024，但聚丁二烯在层压板中会观察到渗出现象，其玻璃化转变温度、耐热性较低，与铜箔粘合性差、耐溶剂性能一般。

发明内容

25 本发明的目的在于提供一种无卤低介电树脂组合物，采用环氧化的聚丁二烯改善了聚丁二烯的缺点也很好的保持了在介电与柔韧性方面的优势，使该组合物具有优良的介电性能。

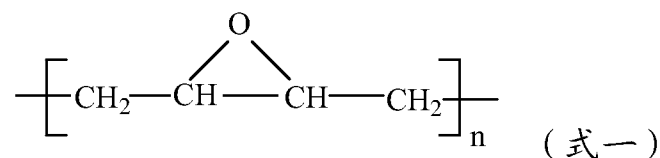
本发明的另一目的在于，提供一种使用上述无卤低介电树脂组合物制作的预浸料与覆铜箔层压板，具有优良的介电性能，耐热性好及高玻璃化转变温度，可以满足印制电路覆铜板行业电子信号传输的高频化和信息处理的高速化需求。

为实现上述目的，本发明提供一种无卤低介电树脂组合物，按有机固形物重量份计，其包括：

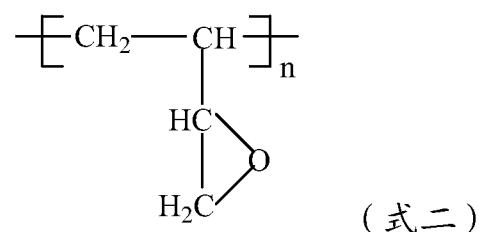
环氧化聚丁二烯树脂 5-90 重量份；

苯并噁嗪树脂	10-90 重量份;
环氧树脂	10-90 重量份;
固化剂	1-50 重量份;
有机阻燃剂	10-50 重量份;
5 固化促进剂	0.01-1 重量份;
引发剂	0.1-10 重量份; 及
填料	10-100 重量份。

所述环氧化聚丁二烯树脂包含以下结构式所示化合物的至少一种:



- 10 式一为 cis-1,4 环氧化聚丁二烯、trans-1,4 环氧化聚丁二烯、cis-1,4 端羟基环氧化聚丁二烯、trans-1,4 端羟基环氧化聚丁二烯、cis-1,4 端羧基环氧化聚丁二烯、或 trans-1,4 端羧基环氧化聚丁二烯, 其分子质量为 100-10000;



- 15 式二为 1,2 环氧化聚丁二烯、1,2 端羟基环氧化聚丁二烯、或 1,2 端羧基环氧化聚丁二烯, 其分子质量为 100-10000。

所述苯并噁嗪树脂包含烯丙基苯并噁嗪、双酚 A 型苯并噁嗪、双酚 F 型苯并噁嗪、4,4'-二氨基二苯基甲烷型苯并噁嗪、双环戊二烯型苯并噁嗪树脂中一种或多种。

- 20 所述环氧树脂包含以下化合物中的至少一种:

(1) 双官能环氧树脂, 其包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、氰酸酯型环氧树脂;

- 25 (2) 酚醛环氧树脂, 其包括苯酚酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、邻甲基酚醛环氧树脂;

(3) 含磷环氧树脂, 其包括 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO) 改性环氧树脂, 10-(2,5-二羟基萘基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-

磷菲-10-氧化物 (DOPO-HQ) 改性环氧树脂, 10-(2,9-二羟基萘基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物改性环氧树脂。

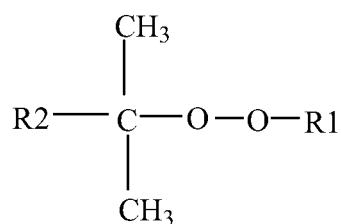
所述固化剂为酚类固化剂、胺类固化剂、酸类或酸酐固化剂、氰酸酯类中的一种或多种。

5 所述有机阻燃剂为三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸盐、磷酸酯及其化合物、9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物及其化合物、苯氧基磷腈中的一种或多种的混合物。

10 所述固化促进剂为 2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑中的一种或多种。

所述填料为无机填料, 无机填料为氢氧化铝、氢氧化镁、沸石、硅灰石、二氧化硅、氧化镁、硅酸钙、碳酸钙、粘土、滑石及云母中的一种或多种。

所述引发剂为过氧化物, 其结构式如下:



15 其中 R₁, R₂ 为 H、或碳原子数为 3-20 的脂环烃及其衍生物、碳原子数 1~20 的脂肪烃及其衍生物、或碳原子数 2~20 的不饱和脂肪烃及其衍生物。

该无卤低介电树脂组合物的卤素含量控制在 0.09 重量%以下。

20 同时, 本发明提供一种使用上述无卤低介电树脂组合物制作的预浸料, 包括基料及通过含浸干燥后附着其上的无卤低介电树脂组合物。该基料为无纺织物或其它织物。

25 进一步, 本发明还提供一种上述无卤低介电树脂组合物制作的覆铜箔层压板, 包括数个叠合的预浸料、及压覆在叠合的预浸料的一面或两面上的铜箔, 每一预浸料包括基料及通过含浸干燥之后附着在基料上的无卤低介电树脂组合物。

30 本发明的有益效果: 本发明的无卤低介电树脂组合物, 采用环氧化的聚丁二烯不仅改善了聚丁二烯的缺点也很好的保持了在介电与柔韧性方面的优势, 提高其与铜箔的粘合力, 在配方中添加高耐热的苯并噁嗪树脂, 弥补聚丁二烯环氧树脂耐热性及阻燃性方面的不足, 残留的双键在引发剂

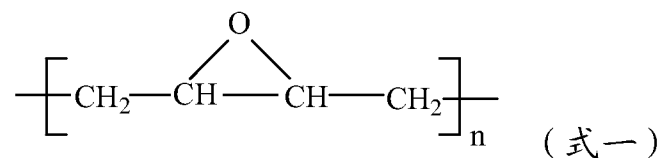
的作用下可与其它含双键的树脂共聚合，提高交联密度也解决聚丁二烯树脂易产生相分离等问题。用该树脂组合物所制作的印制电路板用的预浸料和覆铜箔层压板，具有优良的介电性能，耐热性好，高玻璃化转变温度，可以满足印制电路覆铜板行业电子信号传输的高频化和信息处理的高速化需求。

具体实施方式

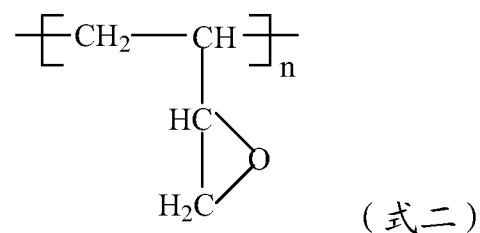
本发明的无卤低介电树脂组合物，按有机固形物重量份计，其包括：

- | | | |
|----|-----------|--------------|
| | 环氧化聚丁二烯树脂 | 5-90 重量份； |
| 10 | 苯并噁嗪树脂 | 10-90 重量份； |
| | 环氧树脂 | 10-90 重量份； |
| | 固化剂 | 1-50 重量份； |
| | 有机阻燃剂 | 10-50 重量份； |
| | 固化促进剂 | 0.01-1 重量份； |
| 15 | 引发剂 | 0.1-10 重量份；及 |
| | 填料 | 10-100 重量份。 |

所述环氧化聚丁二烯树脂包含以下结构式所示化合物的至少一种：



- 式一为 cis-1,4 环氧化聚丁二烯、trans-1,4 环氧化聚丁二烯、cis-1,4 端羟基环氧化聚丁二烯、trans-1,4 端羟基环氧化聚丁二烯、cis-1,4 端羧基环氧化聚丁二烯、或 trans-1,4 端羧基环氧化聚丁二烯，其分子质量为 100-10000；（cis：顺式；trans：反式）



- 式二为 1,2 环氧化聚丁二烯、1,2 端羟基环氧化聚丁二烯、或 1,2 端羧基环氧化聚丁二烯，其分子质量为 100-10000。

所述的环氧化聚丁二烯可单独使用，也可使用上述这些化合物的混合物，使用量为 5-90 重量份，优选为 10-50 重量份；分子质量为 100-

10000，优选分子质量<5000 的液态环氧化聚丁二烯树脂，环氧当量范围 200-600 g/mol。

本发明中所述的苯并噁嗪树脂，即具有苯并噁嗪环的化合物，有利于提高固化后树脂及其制成的基本所需的阻燃性能、耐吸湿性、耐热性、力学性能和电学性能。选用的苯并噁嗪包含烯丙基苯并噁嗪、双酚 A 型苯并噁嗪、双酚 F 型苯并噁嗪、MDA(4,4'-二氨基二苯基甲烷)型苯并噁嗪、双环戊二烯型苯并噁嗪树脂中的一种或多种上述化合物形成的预聚物。带有不饱和键结构的苯并噁嗪具有较低的介电常数，其双键可与环氧化聚丁二烯上残余双键在引发剂的作用下发生自由基聚合，避免环氧化聚丁二烯在制品中产生相分离结构，因此本发明优先选用烯丙基苯并噁嗪，其使用量最好为 10-90 重量份，优选为 20-50 重量份。

本发明所述的环氧树脂，以缩水甘油醚系的环氧树脂为好，提供基板所需的基本机械和热学性能，所述环氧树脂包含以下化合物中的至少一种：

(1) 双官能环氧树脂，其包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、氰酸酯型环氧树脂等；(2) 酚醛环氧树脂，其包括苯酚酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、邻甲基酚醛环氧树脂等；(3) 含磷环氧树脂，其包括 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO) 改性环氧树脂，10-(2,5-二羟基萘基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO-HQ) 改性环氧树脂，10-(2,9-二羟基萘基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO-NQ) 改性环氧树脂等。上述环氧树脂可根据用途单独使用或混合使用，如使用联苯型环氧树脂、萘环型或邻甲基酚醛型环氧树脂则固化物具有较高的玻璃化转变温度与较好的耐热性能，而使用含磷环氧树脂则提供阻燃所需的磷成分，该环氧树脂的用量最好为 10-90 重量份，优选为 10-45 重量份。

所述固化剂为酚类固化剂、胺类固化剂、酸类或酸酐固化剂、氰酸酯类中的一种或多种。

所述有机阻燃剂为三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA)、磷酸酯及其化合物、9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其化合物、苯氧基磷腈中的一种或多种的混合物，该阻燃剂以不降低介电常数为佳，也可根据协同阻燃效果单独或者混合使用。

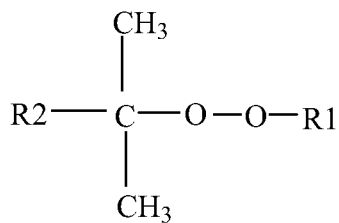
所述固化促进剂为 2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑中的一种或

多种。

所述填料为无机填料，无机填料为氢氧化铝、氢氧化镁、沸石、硅灰石、二氧化硅、氧化镁、硅酸钙、碳酸钙、粘土、滑石及云母中的一种或多种；其中最佳填料为二氧化硅，填料的粒径中度值为 1-15 μ m，优选填料的中度值为 2-5 μ m，无机填料可以随使用目的作适当的剂量调整，其用量

相对有机固形物总量来讲，最好为 10-90%。

所述引发剂为过氧化物，其结构式如下：



其中 R1, R2 为 H、或碳原子数为 3-20 的脂环烃及其衍生物、碳原子数 1~20 的脂肪烃及其衍生物、或碳原子数 2~20 的不饱和脂肪烃及其衍生物。该引发剂的用量最好为 0.1-10 重量份，优选为 0.5-5 重量份。

该无卤低介电树脂组合物中的磷含量控制在 1-5 wt%，氮含量控制在 1-5 wt%，卤素含量控制在 0.09 重量%以下。

使用上述的无卤低介电树脂组合物制得预浸料，包括基料及通过含浸干燥后附着其上的无卤低介电树脂组合物，其使用织物或无纺织物为基料，例如天然纤维、有机合成纤维以及无机纤维均可供采用。本发明组合物为常规的制备方法，先行将固形物放入，然后加溶剂，所用溶剂可以是丙酮、丁酮、环己酮、乙二醇甲醚、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯等中的一种或多种，搅拌直至完全溶解后，再加入液态树脂，继续搅拌均匀平衡即可。将上述的组合物加入到一个容器中，将促进剂、固化剂及引发剂先溶解在一定的丁酮溶剂中，用丁酮溶剂适当调整溶液的固体含量 65%至 75%而制成胶液，使用玻璃纤维布等织物或有机织物含浸该胶液，将含浸好的玻璃纤维布在 155℃的烘箱中烘 5-10 分钟，即制成预浸料。

上述无卤低介电树脂组合物制作的覆铜箔层压板，包括数个叠合的预浸料，每一预浸料包括基料及通过含浸干燥之后附着在基料上的无卤低介电树脂组合物。

本发明的印刷电路板用覆铜箔层压板是通过加热和加压，使用两片或两片以上的预浸料粘合在一起而制成的层压板，在层压板的一面或两面覆合上铜箔（35 μ m 厚）制成。所述的覆铜箔层压需满足以下要求：1、层压的升温速率通常在料温 80-160℃时的升温速度应控制在 1.0-3.0 摄氏度

/min; 2、层压的压力设置, 外层料温在 80~100℃时施加满压, 满压压力为 300psi 左右; 3、固化时, 控制料温在 200℃, 并保温 90min; 所覆盖的金属箔除铜箔外, 还可以是镍箔、铝箔及 SUS 箔等, 其材质不限。

针对上述制成的印刷电路板用的覆铜箔层压板(8 片粘结片)测其介电损耗因数、耐热性、吸水性、玻璃化转变温度、阻燃性等性能, 如下述
5 实施例进一步给予详加说明与描述。

兹将本发明实施例详细说明如下, 但本发明并非局限在实施例范围。下文中无特别说明, 其份代表重量份, 其%代表“重量%”。

环氧化聚丁二烯:

10 (A) 环氧化聚丁二烯(环氧当量 350g/eq 四川东材科技集团股份有限公司)

苯并噁嗪:

(B) 烯丙基苯并噁嗪(四川大学)

环氧树脂:

15 (C-1) 邻甲基酚醛环氧 N-690(环氧当量 215 g/eq DIC 化学商品名)

(C-2) 双环戊二烯环氧 HP7200(环氧当量 260 g/eq DIC 化学商品名)

(C-3) 联苯型环氧 NC-3000(环氧当量 280g/eq 日本化药公司生产)

固化剂:

20 (D-1) 甲基四氢邻苯二甲酸酐(梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产)

(D-2) 苯乙烯-马来酸酐低聚物 SMA-EF40(美国 sartomer 商品名)

有机阻燃剂:

(E-1) 三聚氰胺氰尿酸盐(平均粒径为 1 至 5 μm, 纯度 95%以上)

(E-2) 苯氧基磷腈 SPB-100(日本大塚化学株式会社商品名)

25 (E-3) 磷酸酯阻燃剂 OP935(Clariant 化学商品名)

(E-4) 含磷酚醛 XZ 92741(DOW 化学商品名)

固化促进剂

(F) 2-甲基-4 乙基咪唑(日本四国化成)

引发剂

30 (G) 1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢(阿克苏诺贝尔)

填料

(H) 球形硅微粉(平均粒径为 3-5um, 纯度 99%以上)

表 1 胶液组合物配方(一)(重量份)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
--	-------	-------	-------	-------	-------

A	15	22	35		30
B	42	25	25	35	
C-1				30	
C-2	12		10		
C-3		18			22
D-1	18				
D-2		25	22	25	35
E-1	5				5
E-2	8		8		8
E-3		10		10	
E-4					
F	适量	适量	适量	适量	适量
G	1.71	1.41	1.80	1.05	0.9
H	30	30	30	30	30

表 2 胶液组合物配方(二) (重量份)

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 3	比较例 4
A	25	20	50	10	30
B	25	30	22	40	35
C-1		10		10	
C-2	10				
C-3					
D-1			15	15	
D-2	16	23			20
E-1			5		
E-2			8		
E-3		17			15
E-4	24			25	
F	适量	适量	适量	适量	适量
G	1.50	1.50	2.16	1.50	1.95
H	30	30	30	30	30

表 3 特性评估表 (一)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
--	-------	-------	-------	-------	-------

玻璃化转变温度 T _g (DSC, ℃)	175	172	165	161	155
剥离强度 PS (N/mm)	1.51	1.48	1.5	1.52	1.5
燃烧性 (UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
热分层时间 T-288 (min)	>60	>60	>60	>60	35
耐浸焊性	○	○	○	○	○
介电常数 (1GHz)	3.5	3.8	3.6	4.1	4.0
介电损耗 (1GHz)	0.002	0.005	0.003	0.01	0.008
吸水性	0.12	0.22	0.18	0.15	0.35
卤素含量	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
冲孔性	○	○	○	△	○

表 4 特性评估表 (二)

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 3	比较例 4
玻璃化转变温 度 T _g (DSC,℃)	165	173	150	189	175
剥离强度 PS (N/mm)	1.49	1.52	1.35	1.5	1.48
燃烧性 (UL94)	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
热分层时间 T-288 (min)	>60	>60	>45	>60	>60
耐浸焊性	○	○	○	○	○
介电常数 (1GHz)	3.7	3.6	3.4	3.9	3.8
介电损耗 (1GHz)	0.005	0.006	0.002	0.005	0.006
吸水性	0.13	0.11	0.33	0.14	0.2

卤素含量	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
冲孔性	○	○	○	△	○

以上特性的测试方法如下:

(1)、玻璃化转变温度(Tg): 根据差示扫描量热法(DSC), 按照 IPC-TM-650 2.4.25 所规定的 DSC 方法进行测定。

(2)、剥离强度(PS)按照 IPC-TM-650 2.4.8 方法中的“热应力后”实验条件, 测试金属覆盖层的剥离强度。

(3)、燃烧性: 依据 UL 94 垂直燃烧法测定。

(4)、热分层时间 T-288: 按照 IPC-TM-650 2.4.24.1 方法进行测定。

(5)、在 121℃、105Kpa 的加压蒸煮处理装置内保持 2 小时后的试样(100×100mm 的基材)浸在加热至 288℃的焊锡槽中 20 秒钟, 以肉眼观察有无分层。表中的符号○表示无变化, ×表示分层。

(6)、吸水性: 按照 IPC-TM-650 2.6.2.1 方法进行测定。

(7)、介质损耗角正切: 根据使用条状线的共振法, 按照 IPC-TM-650 2.5.5.9 测定 1GHz 下的介质损耗角正切。

(8)、冲孔性: 将 1.60mm 厚的基材放于一定图形的冲模上进行冲孔, 以肉眼观察(h1)孔边无白圈, (h2)孔边有白圈, (h3)孔边裂开, 表中的分别以符号○、△、×表示。

(9)、卤素含量测试: 按照 IPC-TM-650 2.3.41 方法进行测定。

综上所述结果可知, 依据本发明可达到低介电、耐燃烧性、耐浸焊性、吸水性之功效, 同时板材的加工性佳, 卤素含量在 JPCA 无卤标准要求范围内能达到难燃性试验 UL94 中的 V-0 标准; 本发明充分利用环氧化聚丁二烯、苯并噁嗪、环氧树脂、引发剂、固化剂之协同特性, 卤素含量在 0.09%以下, 从而达到环保之功效。且用本发明树脂基体试制的印刷电路板具有与通用 FR-4 印刷电路板相当的机械性能、耐热性能。

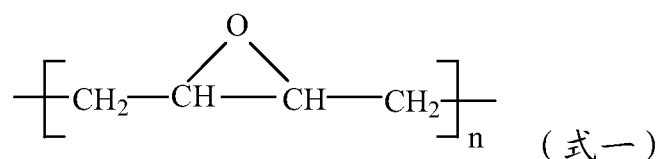
以上所述, 仅为本发明的较佳实施例, 对于本领域的普通技术人员来说, 可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形, 而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

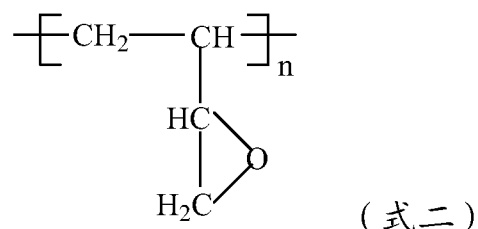
1、一种无卤低介电树脂组合物，按有机固形物重量份计，其包括：

- | | | |
|----|-----------|--------------|
| 5 | 环氧化聚丁二烯树脂 | 5-90 重量份； |
| | 苯并噁嗪树脂 | 10-90 重量份； |
| | 环氧树脂 | 10-90 重量份； |
| | 固化剂 | 1-50 重量份； |
| | 有机阻燃剂 | 10-50 重量份； |
| | 固化促进剂 | 0.01-1 重量份； |
| 10 | 引发剂 | 0.1-10 重量份；及 |
| | 填料 | 10-100 重量份。 |

2、如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物，其中，所述环氧化聚丁二烯树脂包含以下结构式所示化合物的至少一种：



- 15 式一为 cis-1,4 环氧化聚丁二烯、trans-1,4 环氧化聚丁二烯、cis-1,4 端羟基环氧化聚丁二烯、trans-1,4 端羟基环氧化聚丁二烯、cis-1,4 端羧基环氧化聚丁二烯、或 trans-1,4 端羧基环氧化聚丁二烯，其分子质量为 100-10000；



- 20 式二为 1,2 环氧化聚丁二烯、1,2 端羟基环氧化聚丁二烯、或 1,2 端羧基环氧化聚丁二烯，其分子质量为 100-10000。

- 25 3、如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物，其中，所述苯并噁嗪树脂包含烯丙基苯并噁嗪、双酚 A 型苯并噁嗪、双酚 F 型苯并噁嗪、4,4'-二氨基二苯基甲烷型苯并噁嗪、双环戊二烯型苯并噁嗪树脂中一种或多种。

4、如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物，其中，所述环氧树

脂包含以下化合物中的至少一种：

(1) 双官能环氧树脂，其包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘环型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、氰酸酯型环氧树脂；

5 (2) 酚醛环氧树脂，其包括苯酚酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、邻甲基酚醛环氧树脂；

(3) 含磷环氧树脂，其包括 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物改性环氧树脂，10-(2,5-二羟基萘基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物改性环氧树脂，10-(2,9-二羟基萘基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物改性环氧树脂。

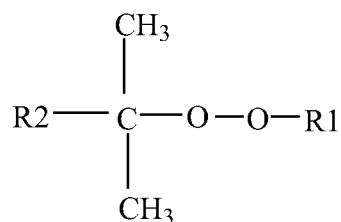
5、如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物，其中，所述固化剂为酚类固化剂、胺类固化剂、酸类或酸酐固化剂、氰酸酯类中的一种或多种；

15 所述有机阻燃剂为三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸盐、磷酸酯及其化合物、9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物及其化合物、苯氧基磷腈中的一种或多种的混合物；

所述固化促进剂为 2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑中的一种或多种；

20 所述填料为无机填料，无机填料为氢氧化铝、氢氧化镁、沸石、硅灰石、二氧化硅、氧化镁、硅酸钙、碳酸钙、粘土、滑石及云母中的一种或多种。

6、如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物，其中，所述引发剂为过氧化物，其结构式如下：



25 其中 R1, R2 为 H、或碳原子数为 3-20 的脂环烃及其衍生物、碳原子数 1~20 的脂肪烃及其衍生物、或碳原子数 2~20 的不饱和脂肪烃及其衍生物。

7、如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物，其中，该无卤低介电树脂组合物的卤素含量控制在 0.09 重量%以下。

8、一种使用如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物制作的预浸料，包括基料及通过含浸干燥后附着其上的无卤低介电树脂组合物。

9、如权利要求 8 所述的预浸料，其中，该基料为无纺织物或其它织物。

- 5 10、一种使用如权利要求 1 所述的无卤低介电树脂组合物制作的覆铜箔层压板，包括数个叠合的预浸料、及压覆在叠合的预浸料的一面或两面上的铜箔，每一预浸料包括基料及通过含浸干燥之后附着在基料上的无卤低介电树脂组合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/080943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C08L 63/-; C08L 47/-; C08K 3/-; C08K 5/-; C08K 13/-; B32B 27/-; H05K 1/-

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)

CNPAT, CNKI: butadiene, benzo-, epoxy, coated copper, prepreg, dielectric

WPI, EPODOC: POLYBUTADIENE??, EPOXY, EPOXID????, ???BENZOXAZINE??, PREPREG??, COPPER????

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 102504532 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.), 20 June 2012 (20.06.2012), claims 1-10	1-10
A	CN 101831144 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.), 15 September 2010 (15.09.2010), description, paragraphs [0005]-[0006]	1-10
A	CN 102010568 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.), 13 April 2011 (13.04.2011), description, paragraphs [0006]-[0007]	1-10
A	JP 2005002226 A (TOSHIBA CHEM CORP.), 06 January 2005 (06.01.2005), description, paragraphs [0007]-[0017]	1-10
A	JP 2007169454 A (AJINOMOTO KK), 05 July 2007 (05.07.2007), claims 1-17	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 16 July 2012 (16.07.2012)	Date of mailing of the international search report 09 August 2012 (09.08.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer HE, Fang Telephone No.: (86-10) 62084472

International application No.
PCT/CN2011/080943

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/080943

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

C08L 63/00 (2006.01) i

C08L 47/00 (2006.01) i

C08K 13/02 (2006.01) i

C08K 3/36 (2006.01) i

C08K 5/3492 (2006.01) i

B32B 27/04 (2006.01) i

B32B 15/08 (2006.01) i

H05K 1/03 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/080943

A. 主题的分类		
参见附加页		
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)		
IPC: C08L63/-;C08L47/-;C08K3/-;C08K5/-;C08K13/-;B32B27/-;H05K1/-		
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))		
CNPAT,CNKI: 丁二烯, 苯并, 环氧, 覆铜, 预浸料, 介电 WPI, EPODOC: POLYBUTADIENE??, EPOXY, EPOXID???, ???BENZOXAZINE??, PREPREG??, COPPER???		
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
E	CN102504532A(广东生益科技股份有限公司)20.6 月 2012 (20.06.2012) 权利要求 1-10	1-10
A	CN101831144A(广东生益科技股份有限公司)15.9 月 2010 (15.09.2010) 说明书[0005]-[0006]段	1-10
A	CN102010568A(广东生益科技股份有限公司)13.4 月 2011 (13.04.2011) 说明书[0006]-[0007]段	1-10
A	JP2005002226A(TOSHIBA CHEM CORP)06.1 月 2005 (06.01.2005) 说明书[0007]-[0017]段	1-10
A	JP2007169454A(AJINOMOTO KK)05.7 月 2007 (05.07.2007) 权利要求 1-17	1-10
☐ 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 16.7 月 2012 (16.07.2012)		国际检索报告邮寄日期 09.8 月 2012 (09.08.2012)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员 贺芳 电话号码: (86-10) 62084472

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2011/080943

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102504532A	20.06.2012	无	
CN101831144A	15.09.2010	CN101831144B	21.12.2011
CN102010568A	13.04.2011	无	
JP2005002226A	06.01.2005	无	
JP2007169454A	05.07.2007	无	

主题的分类（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）

C08L63/00(2006.01)i

C08L47/00(2006.01)i

C08K13/02(2006.01)i

C08K3/36(2006.01)i

C08K5/3492(2006.01)i

B32B27/04(2006.01)i

B32B15/08(2006.01)i

H05K1/03(2006.01)i