

發明專利說明書

中文說明書替換頁(101年8月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※ 申請案號：095111629

※ 申請日期：95.03.31

※IPC 分類：C08L

一、發明名稱：(中文/英文)

包含苯并噁嗟及促進樹脂之組合物

COMPOSITION COMPRISING BENZOXAZINE AND
ADVANCEMENT RESIN

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞士商亨斯邁先進材料(瑞士)有限公司

HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH

代表人：(中文/英文)

巴路 寇利提

COLETTE, BARUH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士布魯塞爾市克立貝克街200號

KLYBECKSTRASSE 200, CH-4057 BASEL, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 SWITZERLAND

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

崔大倫

TSUEI, DAVE

國 籍：(中文/英文)

中華民國 ROC (TAIWAN)

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2005年04月01日；05102604.5
- 2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

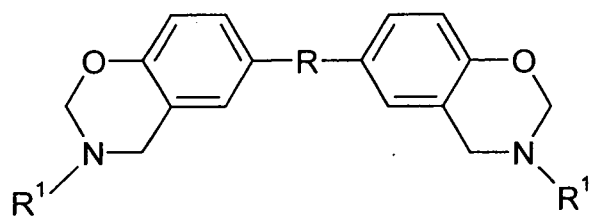
本發明係關於包含苯并噁嗪樹脂及以雙酚A二縮水甘油醚及雙酚S為基礎之促進樹脂且視情況包含二茂鐵及三水合鋁的組合物。當此等組合物經固化以形成聚合性網狀物時，其難燃且耐高溫。此等組合物尤其可用於生產印刷配線板。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含苯并噁嗪樹脂及以雙酚A二縮水甘油醚及雙酚S為基礎之促進樹脂且視情況包含二茂鐵及三水合鋁的組合物。此組合物可經固化以形成阻燃且耐高溫之聚合性網狀物。

【先前技術】

FR-4 PCB層壓板為印刷電路板最普遍使用之基底材料。"FR"意謂阻燃(UL94V-0)且類型"4"指示經玻璃織物強化之含環氧基樹脂。另外，FR-4層壓板必須通過焊接槽測試。為使樹脂阻燃，必需添加含有溴、磷、氯之化合物、填充物或使用特殊阻燃骨架。然而，製作特定言之以溴或磷化合物為基礎之阻燃組合物的此等解決方案通常具有一或數個缺陷：

- 其不溶於溶劑中且因此引起加工方面之問題。
- 在高溫下其顯示不良之氧化穩定性。
- 添加劑經常引起玻璃轉移程度之下降。
- 尤其當存在磷化合物時，經常觀察到固化樹脂之不良的物理性質(例如分層)。
- 尤其當存在鹵化化合物時，若發生火災則可形成燃燒有毒氣體。

一替代方法(雖然不完全令人滿意)揭示於JP 2001-220455中，其中描述在耐燃性、耐熱性及電性質方面具有良好特徵之不含鹵素及磷化合物的預浸體及層壓板。組合

物包含酚化合物(例如雙酚F、酚醛清漆或甲酚醛清漆);其次,所提及之酚化合物之環氧化酚化合物;第三,二氫苯并噁嗪(例如具有酚醛清漆或甲酚醛清漆骨架);及最後,無機阻燃劑(例如氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化鋁、鋁酸鋅、硼酸鋅或其混合物)。

因此,仍存在未滿足的對特定言之適合用於FR-4層壓板之改良組合物的需要。

【發明內容】

現已令人驚訝地發現,由包含苯并噁嗪樹脂及以雙酚A二縮水甘油醚及雙酚S為基礎之促進樹脂且視情況包含二茂鐵及三水合鋁的組合物製成之物件顯示大大降低的可燃性,同時其機械性質仍得以維持。包含苯并噁嗪樹脂及以雙酚A二縮水甘油醚及雙酚S為基礎之促進樹脂之組合物提供另一優點:與不含該促進樹脂之組合物相比,有利的固化條件導致更短之擠壓週期及更低之擠壓溫度。此等組合物因此尤其適合作為金屬箔塗層(較佳在銅上)、樹脂塗佈銅(RCC)及澆鑄系統用於航空、工業、電子業或諸如印刷配線板(PWB)、敷銅層壓板、預浸體、液體介電層之層壓板之其他應用中。其亦可使用諸如樹脂轉注成型(RTM)或真空輔助樹脂轉注成型(VaRTM)之浸入技術進行加工。

特定言之,本發明使製備在介電係數及損耗因子方面具有低介電性質且伴有阻燃性質之層壓板及敷銅層壓板成為可能。以該組合物為基礎之層壓板滿足UL-94標準之V0等級。

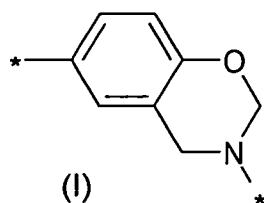
【實施方式】

本發明之第一態樣為組合物，其包含

a) 苯并噁嗪樹脂及

b) 以雙酚A二縮水甘油醚及雙酚S為基礎之促進樹脂。

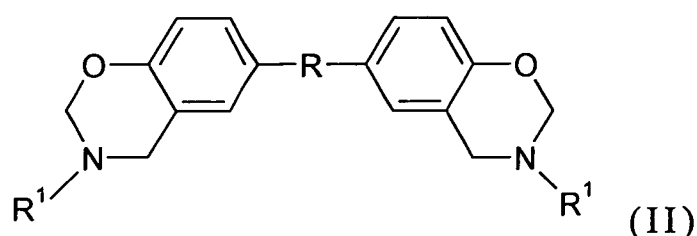
組份 a)：適合進行本發明之苯并噁嗪化合物為含有結構單元(I)之化合物



其中星號表示與分子其餘部分之連接點。該等苯并噁嗪可以數種方式製得。首先，藉由使用以參考US 5,152,993或US 5,266,695之溶劑為基礎之方法。其次，如例如US 5,543,516中所描述，揭示無需使用溶劑之苯并噁嗪之製備。

藉由在甲醛存在下使酚型化合物與一級胺型化合物反應以獲得苯并噁嗪之尤其較佳之種類。酚型化合物之實例包括酚、雙酚A、雙酚F、雙酚E、雙酚S、1,1,2,2-四酚乙烷、二環戊二烯基二酚及酚酞，以雙酚F為最佳。一級胺型化合物之實例包括芳族單或二胺、脂族胺、環脂族胺及雜環單胺，詳言之為苯胺、鄰、間及對苯二胺、聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、環己胺、1,4-二胺基環己基、丁胺、甲胺、己胺、烯丙胺、糠胺、乙二胺、丙二胺及二胺基二苯砜，以苯胺為最佳。

另一尤其較佳之苯并噁嗪為下式化合物



其中 R 為 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、一個鍵、二環戊二烯基二酚、酚酞或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ；且

R^1 為苯基或 C_1 - C_{10} -烷基。

組合物通常將含有 55 至 65 重量%、較佳 60 重量%之苯并噁嗪。

組份 b)：以雙酚 A 二縮水甘油醚及 4,4'-二羥基二苯砜為基礎之促進樹脂可類似於 EP 0077758 所描述之程序製備。較佳雙酚 A 環氧樹脂具有 5 至 6 eq/kg 之環氧當量。較佳促進樹脂具有 1.5 至 2.5 Eq/kg 之環氧當量。組合物通常將含有 35 至 45 重量%、較佳 40 重量%之促進樹脂。

本發明之另一態樣為組合物，其包含

- a) 苯并噁嗪樹脂，
- b) 以雙酚 A 二縮水甘油醚及雙酚 S 為基礎之促進樹脂，
- c) 二茂鐵，
- d) 三水合鋁及
- e) 視情況可選溶劑。

組合物通常將含有以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 35 至 42 重量%、較佳 40.85 重量%之苯并噁嗪樹脂。

組合物通常將含有以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 23 至 30 重量%、較佳 27 重量%之促進樹脂。

組份 c)：可使用例如購自 Jiaxing Fine Chemical LTD, China 之二茂鐵。組合物通常將含有以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 1.8 至 2.3 重量%、較佳 2.15 重量%之二茂鐵。

組份 d)：可使用例如購自 Showa Denko Corp. Japan 之三水合鋁。組合物通常將含有以組份 a)、b)、c)、d) 及 e) 之總量計 20 至 45 重量%、較佳 27 重量%之三水合鋁。

組份 e)：尤其適合之溶劑之實例包括甲基乙基酮、丙酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、戊醇、丁醇、二氧戊環、異丙醇、甲氧基丙醇、甲氧基丙醇乙酸酯、二甲基甲醯胺、二醇類、二醇乙酸酯類及甲苯、二甲苯。酮類及二醇類尤其較佳。組合物通常將含有以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 25 至 35 重量%、較佳 30 重量%之溶劑。

在使用之前通常將向組合物中添加催化劑。合適催化劑為 2-甲基咪唑。催化劑濃度亦將視該組份達成所要反應性之效力而定。組合物通常將含有以組份 a)、b)、c) 及 d) 之總量計 0.02 至 0.1 重量%之催化劑。

藉由在 100°C 以上之溫度下、較佳在 140°C 至 220°C 之溫度下熱固化該等組合物，可獲得難燃(阻燃)之聚合樹脂。

本發明之另一態樣為前述苯并噁嗪化合物在阻燃鑄件、預浸體或層壓板以及浸入系統之製備方法中的用途。

在本發明之上下文中之阻燃意謂較佳滿足 UL 94 標準("保險業實驗室"測試方法 UL 94("Underwriters Laboratory" test method UL 94))之準則 V0。

如上所述產生之聚合樹脂之性質可藉由添加常用添加劑而適應於某些應用。下列添加劑尤為重要：

強化纖維，諸如呈短纖維、切段纖維、線、織物或氈片之常見形式之玻璃、石英、碳、礦物纖維及合成纖維(Keflar、Nomex)、天然纖維(諸如亞麻纖維、黃麻纖維、瓊麻纖維、大麻纖維)；

塑化劑；

填充物；

染料；

空心微球體；

金屬粉末。

已知用於熱固性樹脂(諸如酚甲醛樹脂或環氧樹脂)之方法適於加工根據本發明之樹脂，該等方法諸如為熱擠壓預浸體、SMC(片狀模製化合物)；或模製；澆鑄；繞絲成形(filament winding)；浸入技術或真空浸漬(RTM、VaRTM)。關於真空浸漬，粒度為0.2至0.001 mm之非常精細之添加劑尤其適合。

組合物係適用於自纖維性強化物及基質樹脂製作電層壓板及其他複合物。合適方法之實例通常含有下列步驟：

以溶劑為基礎之浸漬方法

(1)藉由滾動、浸漬、噴霧、其他已知技術及/或其組合將含有苯并噁嗪之調配物塗佈於或浸入一基板。該基板通常為例如含有玻璃纖維或紙之編織或非編織纖維氈片。

(2)藉由在足以消除苯并噁嗪調配物中之溶劑的溫度下

加熱且視情況部分地固化該苯并噁嗪調配物以使得經浸漬基板易於處理而將經浸漬基板"B分級"。該"B分級"步驟通常係在90℃至210℃之溫度下進行1分鐘至15分鐘之時間。自"B分級"產生之經浸漬基板係被稱為"預浸體"。對複合物而言，溫度最普遍為100℃，且對電層壓板而言為130℃至200℃。

(3)若需要電層壓板，則一或多個預浸體薄片與一或多個導電材料薄片(諸如銅箔)以交替層方式堆置或疊放。

(4)該等疊放之薄片在高溫及高壓下擠壓一足以固化樹脂且形成層壓板之時間。該層壓步驟之溫度通常係介於100℃與230℃之間，且最通常地係介於165℃與190℃之間。該層壓步驟亦可在兩個或兩個以上之階段中進行，諸如第一階段係介於100℃與150℃之間且第二階段係介於165℃與190℃之間。壓力通常係介於50 N/cm²與500 N/cm²之間。該層壓步驟通常係進行1分鐘至200分鐘且最通常地為45分鐘至90分鐘之時間。該層壓步驟視情況可在較高溫度下進行較短時間(諸如在連續層壓製程中)或在較低溫度下進行較長時間(諸如在低能擠壓製程中)。

(5)視情況，所得層壓板(例如敷銅層壓板)可藉由在高溫及周圍壓力下加熱一段時間來進行後處理。後處理之溫度通常係介於120℃與250℃之間。後處理之時間通常係介於30分鐘與12小時之間。

實例

所有測試均根據IPC TM 650執行。

IPC測試方法為如下電層壓板工業標準(The Institute For Interconnection and Packaging Electronic Circuits, 3451 Church Street, Evanston, Illinois 60203)：

方法	IPC-測試方法序號:
反應性(清漆)	IPC-TM-650-5.410
170°C下靜置膠凝時間，秒	IPC-TM-650-2.3.18
密耳流量，重量百分比	IPC-TM-650-2.3.17
玻璃轉移溫度， T_g [°C]	IPC-TM-650-2.4.25
銅剝離強度	IPC-TM-650-2.4.8
壓力蒸煮測試，260°C下水收集之重量百分比及通過焊接槽之百分比	IPC-TM-650-2.6.16
UL-94標準	IPC-TM-650-2.3.10

A)製備雙酚A-雙酚S促進樹脂

在配備有攪拌器、回流冷凝器、溫度計及固體加料漏斗之燒瓶中裝入462 g雙酚A環氧樹脂(環氧值=5.55 Eq/kg，MW: 340)。

達到100°C(燒瓶內部溫度)後添加60 g雙酚S。該反應混合物在攪拌40分鐘下溶解直至溫度達到155°C至160°C。

此後添加78 g雙酚S。在155°C至160°C下於攪拌下維持反應混合物直至4小時後環氧值達到1.94 Eq/kg(2.43理論環氧值)。

冷卻該反應混合物且隨後與甲基乙基酮摻合至固體含量為70%。

樹脂顯示2358 mPas之25°C下黏度及1.92 Eq/kg之環氧值。

B)層壓板

由溶劑浸漬方法製作苯并噁嗪纖維玻璃層壓板複合物。

表 1

	1	2(比較)
a)苯并噁嗪樹脂*	40.85%	40.85%
b)B-S環氧基**	26.92%	
b)環氧酚醛清漆樹脂***		26.92%
c)二茂鐵	2.15%	2.15%
e)甲基乙基酮	30.08%	30.08%
d)三水合鋁	35%	35%
可燃性	94-V0	94-V1

*雙酚F苯并噁嗪

**根據實例A之促進樹脂

***具有下列性質之半固體環氧酚醛清漆樹脂：環氧值，5.5至5.7 Eq/kg；52℃下黏度為20000至50000 mPas。

添加以組份a)、b)、c)及d)之總量計0.04%之2-甲基咪唑以控制清漆膠凝時間為200至250 s。

根據本發明之層壓板(粗體)滿足V0準則，然而環氧酚醛清漆樹脂層壓板(以環氧酚醛清漆樹脂替代根據發明之促進樹脂)不能滿足。

藉由使用根據表1之組合物1，浸漬5層及8層玻璃織物(7628；由玻璃編織物(Porcher SA；具有矽烷修飾面)之玻璃股數、厚度及重量界定之工業標準纖維玻璃編織型)。5及8層彼等經浸漬織物單向交錯且在下列條件下處理：

表 2

處理溫度	160至180°C
處理時間	2'00"至4'00"
玻璃織物	7628
樹脂含量	43至45%
171°C下之膠凝時間	80至100秒

接著具有銅之預浸體在熱量及壓力下經層壓以在下列條件下產生敷銅層壓板：

層壓條件：

溫度 190至200°C

保持時間 > 60分鐘

在層壓板之給定擠壓溫度下，導致層壓板之下列玻璃轉移溫度：

表 3

層壓條件	180°C/60分鐘	190°C/60分鐘	200°C/60分鐘
由DSC所測之39密耳層壓板之T _g (°C)	147	155	157

接著評估此等層壓板之熱及電性質(表4)。

表 4

	標準/測試方法		組合物1
玻璃轉移溫度	IPC-TM-650 2.4.24/2.4.25	[°C]	150至155
層壓板T 260*	IPC-TM-650 2.4.24.1	[分鐘]	>15
銅剝離強度*	IEC 249	[N/mm]	1.1-1.4
PCT 120°C/1小時 蒸氣//288°C/20s下**	Huntsman***		通過
水吸收/PCT 120°C/6小時/ 蒸氣**	Huntsman	[%]	0.3

288°C/20 s下層壓板焊接浸漬*	TM-650		通過
可燃性**	UL 94		V0
熱分解T/°C	TGA		335
CTE α_1	TMA	[ppm/°C]	30-50
CTE α_2	TMA	[ppm/°C]	180-200
1 MHz、1 GHz下之介電常數	IEC249		5.1 4.9
1 MHz、1 GHz下之損耗角 正切	IEC249		0.009 0.012
體積電阻(Ω cm)	IEC249	Ω cm	$>10^{12}$
表面電阻(Ω)	IEC249	Ω	$\geq 10^{10}$

*39密耳層壓板 w/Cu箔 (5層)；

**62密耳 w/o Cu箔 (8層)；

***根據 TM-650，但具有 288°C (而不是 260°C) 之焊接溫度

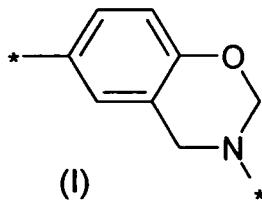
CTE α_1 ：層壓板 T_g 之前的 Z-軸熱膨脹係數

CTE α_2 ：層壓板 T_g 之後的 Z-軸熱膨脹係數

十、申請專利範圍：

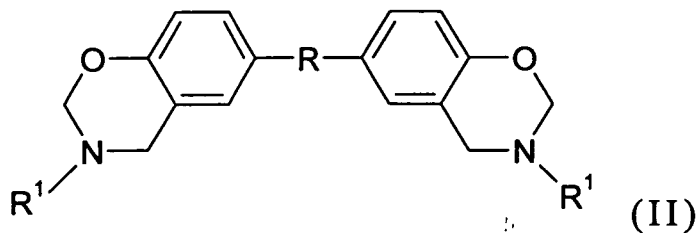
101年10月17日修正
劃線頁(本)

1. 一種難燃組合物，其包含
 - a) 苯并噁嗪樹脂及
 - b) 以雙酚 A 二縮水甘油醚及雙酚 S 為基礎之促進樹脂。
2. 如請求項 1 之難燃組合物，其含有 55 至 65 重量 % 之組份 a) 及 35 至 45 重量 % 之組份 b)。
3. 如請求項 1 或 2 之難燃組合物，其進一步包含
 - c) 二茂鐵
 - d) 三水合鋁及
 - e) 視情況可選溶劑。
4. 如請求項 3 之難燃組合物，其含有
 - 以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 35 至 42 重量 % 之組份 a)；
 - 以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 23 至 30 重量 % 之組份 b)；
 - 以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 1.8 至 2.3 重量 % 之二茂鐵；
 - 以組份 a)、b)、c)、d) 及 e) 之總量計 25 至 45 重量 % 之三水合鋁；及
 - 以組份 a)、b)、c) 及 e) 之總量計 25 至 35 重量 % 之溶劑。
5. 如請求項 1 或 2 之難燃組合物，其中組份 a) 為含有結構單元 (I) 之化合物



其中星號表示與分子其餘部分之連接點。

6. 如請求項1或2之難燃組合物，其中組份a)為式(II)化合物



其中R為 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、一個鍵、二環戊二烯基二酚、酚酞或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ；且

R^1 為苯基或 C_1 - C_{10} -烷基。

7. 如請求項1或2之難燃組合物，其中組份b)具有1.5至2.5 Eq/kg之環氧值。
8. 一種如請求項1至7中任一項之難燃組合物在阻燃鑄件、層壓板、樹脂塗佈銅(RCC)、樹脂轉注成型(RTM)或真空輔助樹脂轉注成型(VaRTM)之製備方法中的用途。