

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 27/04

B32B 27/12

H05K 1/03

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95105865.7

[45]授权公告日 2000 年 10 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1057728C

[22]申请日 1995.6.9 [24]颁证日 2000.8.12

[21]申请号 95105865.7

[30]优先权

[32]1994.6.13 [33]JP [31]129972/1994

[32]1994.6.13 [33]JP [31]129973/1994

[73]专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 外木健之 横田光雄

相沢辉树 平井康之

[56]参考文献

JP5-330864 1993.12.14 -

US4731426 1988.3.15 -

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 生产层压板的方法

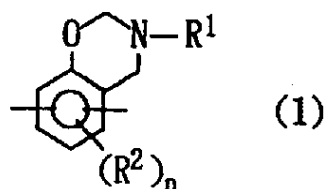
[57]摘要

本发明公开了一种生产层压板的方法,即在至少一片中形成含至少两个二氢-1,3-苯并 噁单元的二氢-1,3-苯并 噁树脂,将该片与至少一片纤维板基层状迭放形成层状复合材料,再用热压法将复合材料压制成层压板。或者用热压法形成至少一片含二氢-1,3-苯并 噁树脂粉末的纤维板基材。本发明方法具有出色的安全性并对环境无危害。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种生产层压板的方法,其特征在于,包括在至少一片中形成二氢-1,3-苯并噁嗪树脂,该树脂含有至少两个由下式(1)表示的二氢-1,3-苯并噁嗪单元



其中 R^1 是苯基,取代苯基,甲基或环己基, R^2 是甲基,乙基或苯基,和 n 是 0~2 的整数,取代苯基的取代基为卤素,烷基或烷氧基,将该片和至少一片纤维板基材层状迭放从而形成层状复合材料,以及将层状复合材料通过热压形成层压板。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,还将金属箔片放置于层状复合材料的至少一面,再用热压法将得到的复合材料制成层压板。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是选自酚醛树脂,聚丁二烯改性的酚醛树脂,桐油改性的间甲苯酚醛树脂和苯酚改性的二甲苯树脂的一种树脂与甲醛及下式(2)表示的伯胺的反应产物:



其中 R^1 为苯基,取代苯基,甲基或环己基。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是酚醛树脂与甲醛和伯胺的反应产物。

5. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,二氢-1,3-苯并噁嗪

树脂是酚醛树脂与甲醛和苯胺的反应产物,纤维板基材是用水溶性蜜胺改性的酚醛树脂处理的纸质材料,以及金属箔是铜箔。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该片是用二氢-1,3-苯并噁嗪树脂和热固性树脂粉末的混合物制成的。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,热固性树脂粉末是研磨绝缘层压板而制得的粉末。

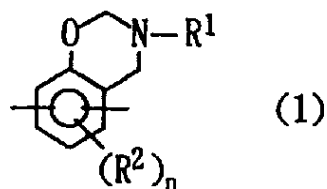
8. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,该片是用二氢-1,3-苯并噁嗪树脂和热固性树脂粉末的混合物制成的,以及还将金属箔片置于层状复合材料的至少一面,和再用热压法将得到的复合材料制成层压板。

9. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是选自酚醛树脂,聚丁二烯改性的酚醛树脂,桐油改性的间甲苯酚醛树脂和苯酚改性的二甲苯树脂的一种树脂与甲醛及式(2)表示的伯胺的反应产物。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是酚醛树脂与甲醛和伯胺的反应产物。

11. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是酚醛树脂与甲醛和苯胺的反应产物,纤维板基材是用水溶性蜜胺改性的酚醛树脂处理的纸质材料。

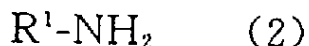
12. 一种生产层压板的方法,其特征在于,包括用热压法将至少一片含二氢-1,3-苯并噁嗪树脂的纤维板基材压制层压板,其中二氢-1,3-苯并噁嗪树脂含有至少两个由下式(1)表示的二氢-1,3-苯并噁嗪单元



其中 R^1 是苯基, 取代苯基, 甲基或环己基, R^2 是甲基, 乙基或苯基, 和 n 是 0~2 的整数, 取代苯基的取代基为卤素, 烷基或烷氧基。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 将金属箔片放置于纤维板基材的至少一面形成层状复合材料, 再用热压法将得到的复合材料制成层压板。

14. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是选自酚醛树脂, 聚丁二烯改性的酚醛树脂, 桐油改性的间甲苯酚醛树脂和苯酚改性的二甲苯树脂的一种树脂与甲醛及下式(2)表示的伯胺的反应产物:



其中 R^1 为苯基, 取代苯基, 甲基或环己基。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是酚醛树脂与甲醛和伯胺的反应产物。

16. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 二氢-1,3-苯并噁嗪树脂是选自酚醛树脂, 聚丁二烯改性的酚醛树脂, 桐油改性的间甲苯酚醛树脂和苯酚改性的二甲苯树脂的一种树脂与甲醛和苯胺的反应产物, 纤维板基材由纸浆和二氢-1,3-苯并噁嗪树脂的粉末构成, 以及金属箔是铜箔。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于, 纸浆用水溶性蜜胺改性的酚醛树脂处理。

说明书

生产层压板的方法

本发明涉及一种生产层压板的方法,该层压板能用作电绝缘板,尤其用作印刷电路板的绝缘底板。

绝缘板尤其用作印刷电路板的绝缘底板的层压板(下文简称为层压板)的生产可以通过施涂用绝缘树脂浸渍纤维板基材,加热浸渍过的基材从而获得预浸渍板,然后通过热压法加热和压制层状放置的数片预浸渍板。主要使用的绝缘树脂是热固性树脂,如酚醛树脂环氧树脂或不饱和的聚酯树脂。

在用施涂法用绝缘树脂浸渍纤维板基材的过程中,已使用过大量溶剂。

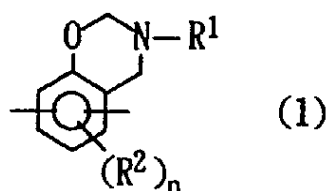
在通过施涂法用绝缘树脂浸渍纤维板基材的过程使用大量溶剂需要建设和维护用于防止各种危险(如着火或爆炸)、以及防止因蒸发的溶剂而造成的环境污染的设备。这些设备价格昂贵,从而增加了生产成本。

已知二氢-1,3-苯并噁嗪化合物能在加热下聚合和固化,而不产生挥发性的副产物[参见日本专利申请公开公报号№. 49-47378]。但是在层压板生产中,它被用作溶于某溶剂如甲乙酮的溶液。此外,部分由于材料的特殊性,含有二氢-1,3-苯并噁嗪化合物的固化产物作为基底的层压板还没有投入实际应用。

本发明的目的是提供一种在无溶剂下使用二氢-1,3-苯并噁嗪化合物,利用化合物会聚合和固化而且不产生挥发性副产物的特性生产层压板的方法。

本发明提供了一种生产层压板的方法,包括在至少一片中形成

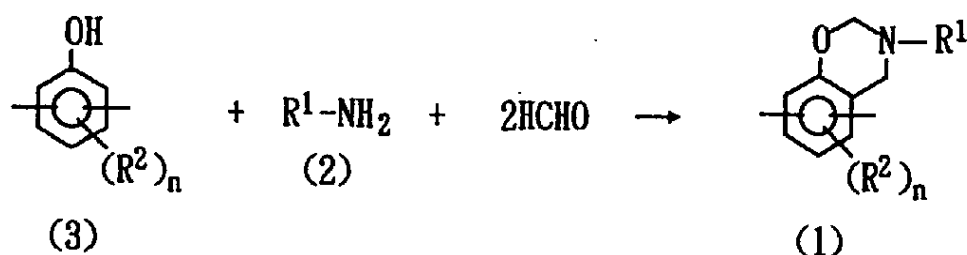
含有至少两个由下式(I)表示的二氢-1,3-苯并噁嗪单元的二氢-1,3-苯并噁嗪树脂:



其中 R^1 是苯基,取代苯基,甲基或环己基, R^2 是甲基,乙基或苯基,和 n 是 0—2 的整数,取代苯基的取代基为卤素,烷基如 1—10 碳原子的烷基,或烷氧基如 1—10 碳原子的烷氧基,将该片和至少一片纤维板基材层状迭放从而形成层状复合材料,以及将层状复合材料通过热压形成层压板。

本发明还提供了一种形成层压板的方法,包括将至少一片含有二氢-1,3-苯并噁嗪树脂粉末的纤维板基材通过热压形成层压板,其中二氢-1,3-苯并噁嗪树脂(下文简称二氢苯并噁嗪树脂)含有至少两个由式(1)表示的二氢-1,3-苯并噁嗪单元(下文中该单元简称二氢苯并噁嗪单元)。

用于本发明的二氢苯并噁嗪树脂的制备可以使每个分子含有至少二个羟亚苯基基团,由下式(3)表示并且在至少一个羟基的邻位上无取代基的化合物与伯胺和甲醛进行反应,其中对每摩尔羟亚苯基的羟基使用 0.2—0.9 摩尔的伯胺,而且甲醛的用量至少为伯胺的摩尔量的二倍。羟亚苯基团向二氢苯并噁嗪单元的转变用下列反应式表示:



其中 R^1 、 R^2 和 n 如上定义,并且羟亚苯基在至少一个羟基的邻位上无取代基。

具体地,由伯胺和每分子含有至少二个羟亚苯基(3)并且在至少一个羟基的邻位上不含取代基的化合物(下文中该化合物被称为“含有活性羟亚苯基团的化合物。”)组成的混合物被加入至加热至 70°C 或更高,较佳为 $70-100^{\circ}\text{C}$ 的甲醛中。得到的混合物在 $70-110^{\circ}\text{C}$,较佳为 $90-100^{\circ}\text{C}$ 下反应 20 分钟至 2 小时,然后在 120°C 或更低的温度下减压干燥,获得二氢苯并噁嗪树脂。

对每摩尔含有活性羟亚苯基团的化合物的羟基使用 $0.2-0.9$ 摩尔,较佳 $0.4-0.9$ 摩尔的伯胺,而且使用至少 2 倍,较佳 $2.0-2.5$ 倍的伯胺的摩尔量的甲醛是可行的。若伯胺小于 0.2 摩尔,则得到的化合物中的二氢苯并噁嗪单元的数目会下降,而且凝固化合物的交联度会过低以致不能得到具有足够强度的固化产物。若大于 0.9 摩尔,则由于分子链的小延伸会造成交联度的下降,从而造成在大于 200°C 的温度下的软化或性能下降。

相对于含有活性羟亚苯基团的化合物的伯胺的用量可以如下获得。将含羟亚苯基的化合物与伯胺反应,其中使用与化合物中所有羟基的摩尔量相同摩尔量的伯胺。根据实际获得的产物的重量计算出发生反应的羟基的数量,即在含有羟亚苯基团的化合物中活性羟基的数目。然后根据获得的发生反应的羟基数目计算出应使用的伯胺的数量(摩尔比)。

作为每分子含有至少两个活性羟亚苯基的化合物,多种具有酚核的化合物可供使用。

该化合物的一些例子包括酚醛树脂如(线型)酚醛清漆树脂或酚醛树脂 A,苯酚改良的二甲苯树脂,烷基酚醛树脂,蜜胺改良的酚醛树脂,聚丁二烯改良的酚醛树脂和桐油改良的间甲苯酚树脂。化合物在羟基的邻位(发生交联的地方)上不含取代基是不受限制,但是从

凝固产物的性能方面出发是可取的。因而,在酚醛清漆树脂情况中,优选使用无规酚醛清漆树脂,它没有多少邻位连接而且分子量相对较低。

二氢苯并噁嗪树脂是一组化合物,每个分子具有不同数量的活性羟亚苯基基团。而且在生产中,热固性化合物部分地互相聚合。

一些伯胺的例子包括脂族伯胺,如甲胺,脂族不饱和的伯胺如烯丙胺,酯环族伯胺如环己胺,和芳族伯胺如苯胺和取代苯胺。取代苯胺的一些取代基的例子包括:卤素,烷基和烷氧基。

使用脂族伯胺时,得到的热固性化合物会快速凝固,但固化产物的耐热性相对较差。另一方面,芳族伯胺如苯胺是合乎需要的,因为尽管得到的热固性化合物需要相对更长的时间凝固,但是固化产物有良好的耐热性。

一部分这样获得的二氢苯并噁嗪树脂是预聚合的从而能控制模制的凝固速度或熔体粘度,这种做法是合乎要求的,即在 80—180℃,较佳 120—160℃ 下加热处理 5—120 分钟,较佳 10—60 分钟。

在生产层压板的方法中,比如将得到的二氢苯并噁嗪树脂制成至少一片板,将板和至少一种纤维板基材以层状放置形成层状复合材料,再通过热压将层状复合材料压成层压板,可以在二氢苯并噁嗪树脂中以 B-阶段形式或固化产物形式加入其他已经用于生产层压板的热固性树脂。这种热固性树脂的一些例子包括植物油改性的酚醛树脂,环氧树脂,聚酯树脂,乙烯酯树脂和聚酰亚胺树脂。

还可以用 100 重量份数二氢苯并噁嗪树脂和 3—75 重量份数,较佳 10—50 重量份数颗粒尺寸小于 150 μm 的树脂粉末组成的混合物制造板材。这种树脂粉末是通过研磨在印刷电路板的层压板的边角料或余料中去除金属箔片等而获得废料而制得的,比如使用植物油改性的酚醛树脂或环氧树脂而生产的印刷电路板层压板。为了分

散,树脂粉末较佳地具有小颗粒尺寸,一般为 $100\mu\text{m}$ 或更小,更佳为 $1-50\mu\text{m}$ 。可以根据印刷电路层压板所必需的性能而对这种树脂混合物的组合物加以选择或改进。

除了上述添加剂,还可根据需要加入增塑剂。

使用例如热熔体涂覆机,通过在板材上压和加热二氢苯并噁嗪树脂而将这样获得的二氢苯并噁嗪均匀地施涂于金属板或耐热树脂板如碳氟树脂板上,制成薄板形式。

板厚度取决于纤维板基材的材料及厚度。板的基重(定量)较佳为 $120\sim 200\text{g}/\text{m}^2$,更佳为 $140\sim 180\text{g}/\text{m}^2$ 。

用于本发明的纤维板基材可以是任一种通常用于生产层压板的纤维板基材。一些例子包括纸、玻璃机织布和玻璃无纺布。

纤维板基材的厚度一般为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$,较佳为 $0.2\sim 0.3\text{mm}$ 。

纤维板基材最好经预处理。例如,纸用水溶性酚醛树脂或水溶性的蜜胺改性的酚醛树脂预处理,而玻璃质材料用硅烷耦合剂预处理。

将至少一片纤维板基材和至少一片二氢苯并噁嗪树脂按层状叠成形成层状复合材料,再盖上脱模膜,然后用热压法制成层压板。也可以使用多个复合材料片,其中每一个都是通过热轧将纤维板基材附着于二氢苯并噁嗪树脂板而制得的。此外,可以用二氢苯并噁嗪树脂涂覆纤维板基材而得以连续地进行制造。

也可以用金属箔片如铜箔替代脱模膜而制得在单侧或两侧包覆金属的层压板。尽管铜箔常被用作金属箔片,但也可以根据所需性能使用其他金属箔片,如镍箔或铝箔。

在用热压法通过形成至少一片含二氢苯并噁嗪树脂粉末的纤维板基材而生产层压板的方法中,在如上制得的二氢苯并噁嗪树脂被研磨成粉末后,将粉末和纤维材料分散于水中,用造纸中所用的筛布过滤将其制成薄片,再干燥,制得含二氢苯并噁嗪树脂粉末的纤维板基板。在这种情况下,如上所述,将一部分二氢苯并噁嗪树脂在 $80\sim$

180℃, 较佳 120~160℃ 下热处理 5~120 分钟, 较佳 10~60 分钟而预聚合是有利的, 以便能控制模制凝固速度或熔体粘度。

纤维材料最好是纤维素纤维, 但是也可以使用无机短纤维如玻璃短纤维。

也可以用干法生产纤维板基材, 其中将纤维和二氢苯并噁嗪树脂粉末相混, 然后将混合物制成薄片形式。

二氢苯并噁嗪树脂粉末的颗粒尺小一般为 300 μ m 或更小, 较佳为 50 μ m 或更小, 更佳为 10~50 μ m。纤维板基材中所含的二氢苯并噁嗪树脂粉末的数量较佳为 3~75 重量%, 更佳为 10~50 重量%, 以纤维板基材的总重为基准。若数量小于 3 重量%, 成型会有困难, 但若大于 75%, 则层压板强度不够。

至少一片纤维板基材(其中掺有如上所述的二氢苯并噁嗪粉末)用脱模膜覆盖, 并用热压法制成层压板。使用两片或多片纤维板基板时, 这些片按层状放置。也可以用金属箔片如铜箔替代脱模膜而制得在单侧或两侧包覆金属的层压板。尽管铜箔常被用作金属箔片, 但也可以根据所需性能使用其他金属箔片, 如镍箔或铝箔。

在使用二氢苯并噁嗪树脂板的方法以及使用含二氢苯并噁嗪树脂粉末的纤维板基材的方法中, 热压过程通常在温度 150~190℃, 较佳 160~180℃, 压力 20~140kg/cm², 较佳 60~110kg/cm² 下进行 30~180 分钟, 较佳 60~120 分钟。

实施例 1~13 及对比实施例 1 和 2

实施例 1

将 1.9kg 苯酚, 1.0kg 甲醛(37%水溶液)和 4g 草酸加入 5 升反应罐中, 再在回流温度下反应 6 小时。随后, 减压蒸发除去未反应的苯酚和水。得到的树脂的软化点为 84℃(环法和球法), (残余苯酚和含两个苯环的产物)/(含三个或多个苯环的产物)之比为 18/82(用凝胶渗透色谱法获得的峰面积之比)。

混合 1.70kg(对应 16 摩尔羟基)获得的线性酚醛树脂和 0.93kg(10mol)苯胺,在 80℃搅拌 5 小时,制得均一的溶液混合物。在 5 升反应罐中加入 1.62kg 甲醛并加热至 90℃,再加入线性酚醛树脂和苯胺的溶液混合物。回流 30 分钟后,在 100℃减压蒸发 2 小时除去冷凝水。这样获得一种树脂组合物,其中 71%的活性羟基被转化成二氢-1,3-苯并噁嗪单元。

活性羟基的数量如下计算。

让 1.70kg(对应于 16mol 羟基)上述的线性酚醛树脂与 1.49kg(16mol)苯胺和 2.59kg 甲醛按与上述相同的方法反应,将全部活性羟基转变成二氢-1,3-苯并噁嗪单元。在除去未反应的苯胺,未反应的甲醛和水之后留下的残余物的产量,即产物二氢苯并噁嗪的产量为 3.34kg。这意味着在线性酚醛树脂中的羟基中,14 摩尔羟基被转变成二氢-1,3-苯并噁嗪单元。

这意味着,在该实施例中获得的树脂组合物中,在 14mol 活性羟基中,有 10mol(71%)被转化成二氢-1,3-苯并噁嗪单元。

实施例 2

在 5 升反应罐中加入 0.92kg 聚 1,2-丁二烯(商品名:B-1000,由 Nippon Soda Co., Ltd 生产),3.30kg 苯酚和 1g 对甲苯磺酸,然后在 80℃反应 5 小时。在冷却和洗涤后,用蒸汽蒸馏去除未反应的苯酚,得 1.41kg 聚丁二烯改性的酚醛树脂。根据加入的苯酚的重量经计算,获得的树脂的羟基当量为 270。

重复实施例 1 的程序,除了使用 2.70kg(对应于 10mol 羟基)获得的聚丁二烯改性的酚醛树脂,0.56kg(6mol)苯胺和 0.97kg 甲醛,获得一种树脂组合物,其中 73%活性羟基被转变成二氢-1,3-苯并噁嗪单元。

实施例 3

在 5 升反应罐中加入 0.50kg 桐油,4.00kg 间甲苯酚和 4g 对甲

苯磺酸,然后在 80℃反应 5 小时。在冷却和洗涤后,用蒸汽蒸馏去除未反应的间甲苯酚,得 0.82kg 桐油改性的间甲苯酚醛树脂。根据加入的间甲苯酚的重量经计算,获得的树脂的羟基当量为 280。

重复实施例 1 的程序,除了使用 2.80kg(对应于 10mol 羟基)获得的桐油改性的间甲苯酚、酚醛树脂,0.56kg(6mol)苯胺和 0.97kg 甲醛,获得一种树脂组合物,其中 66%活性羟基被转变成二氢-1,3-苯并噁嗪单元。

实施例 4

在 5 升反应罐中加入 0.96kg 二甲苯树脂(商品名:NIKANOL H,由 Mitsubishi Gas Chemical. Co., Inc. 生产,平均分子量:557,活性基团当量:96),4.00kg 酚醛树脂和 4g 对甲苯磺酸,然后在 80℃反应 5 小时。冷却和洗涤后,用蒸汽蒸馏除去未反应的苯酚,得 1.12kg 苯酚改性的二甲苯树脂。根据未反应的苯酚的重量,计算出取代氧亚甲基(oxymethylene groups)的苯酚的重量为 0.31kg。这意味着,苯酚改性的二甲苯树脂的羟基当量为 340。

重复实施例 1 的程序,除了使用 3.40kg(对应于 10mol 羟基)获得的苯酚改性的二甲苯树脂,0.28kg(3mol)苯胺和 0.49kg 甲醛,获得一种树脂组合物,其中 79%活性羟基被转变成二氢-1,3-苯并噁嗪单元。

实施例 5

生产层压板 1

实施例 1 中获得的线性酚醛二氢苯并噁嗪树脂在 115℃加热 20 分钟,然后流过钢带,冷却形成薄片。该片的基重为 146g/m²。

用水溶性的蜜胺改性的酚醛树脂施涂 0.2mm 厚的牛皮纸,使树脂含量为 15 重量%。

将 8 片处理过的牛皮纸和 9 片实施例 1 中获得的线性酚醛二氢苯并噁嗪树脂片交互层状迭放,其中两片二氢苯并噁嗪树脂片构成

外层,而且在各外层上都放置一片 $18\mu\text{m}$ 厚的铜箔。得到的层状复合材料被置于二块终端模板中,然后在 170°C 和 8MPa 起,用多阶段压缩机通过热压 90 分钟而成型,获得层压板 1。

实施例 6

生产层压板 2

如实施例 5,热处理实施例 1 中获得的线性酚醛二氢苯并噁嗪树脂,然后与 20 重量%粉末(以二氢苯并噁嗪树脂为基准)充分混合。该粉末是通过将纸—酚醛树脂层压板(FR-2 板,已去除铜箔。)研磨成颗粒尺寸为 $50\mu\text{m}$ 或更小的粉末而制得的。混合物流过钢带,再冷却,形成薄片。该片的基重为 $146\text{g}/\text{m}^2$ 。

随后,用与生产层压板 1 同样的程序生产层压板 2。

实施例 7

生产层压板 3

将水溶性蜜胺改性的苯酚树脂与 10 重量%(以水溶性蜜胺改性的酚醛树脂为基准)粉末充分混合。该粉末是通过将纸—酚醛树脂层压板(FR-2 板,已除去铜箔)研磨成颗粒尺寸 $50\mu\text{m}$ 或更小的粉末而制得。将混合物施涂于 0.2mm 厚的牛皮纸上,使牛皮纸含 15 重量%混合物。按实施例 6 中生产层压板 2 同样的方式生产层压板 3,除了使用这样处理的牛皮纸及实施例 6 中生产的树脂片,即含有研磨纸—酚醛树脂层压板而得的粉末的线性酚醛二氢苯并噁嗪树脂板。

实施例 8

生产层压板 4

用水溶性蜜胺改性的酚醛树脂施涂 0.2mm 厚,含有 10 重量%粉末的牛皮纸,使得牛皮纸含 15 重量%的树脂。该粉末是通过将纸—酚醛树脂层压板(FR-2,已除去铜箔)研磨成颗粒尺寸 $50\mu\text{m}$ 或更小的粉末而制成的。按实施例 6 中生产层压板 2 同样的方式生产层压板 4,除了使用这样处理的牛皮纸及实施例 6 中生产的树脂片,即

含有研磨纸—酚醛树脂层压板而得的粉末的线性酚醛二氢苯并噁嗪树脂板。

对比实施例 1

在酸催化剂存在下让桐油和苯酚反应。加入 85% 仲甲醛后,让混合物在碱催化剂存在下反应形成酚醛树脂 A,即桐油改性百分比为 39% 的桐油改性的酚醛树脂。将 100 重量份数桐油改性的酚醛树脂和 25 重量份数四溴代双酚 A-2 环氧甘油醚溶于甲乙酮中,获得浸渍漆。

用水溶性蜜胺改性的酚醛树脂施涂 0.2mm 厚的牛皮纸,并干燥,使其树脂含量为 15 重量%。用浸渍漆浸渍处理过的牛皮纸使纸含有 53 重量%漆中所含的树脂,再干燥而生产出预浸渍片。

将 8 片预浸渍片和 2 片施涂过粘合剂的铜箔层状迭放,在 170℃,8MPa 下热压 90 分钟将层状复合材料制成两面包覆铜的层压板。

获得的层压板经空气耐热,热消耗,水吸收和耐绝缘性测试。结果列于表 1。

空气耐热性用使层压板在 200℃干燥器中起泡所需的时间表示。热损失用在 200℃干燥器中放置 10 分钟造成的重量减少表示。水吸收用在 50℃热处理 24 小时再在 23℃下于水中放 24 小时后造成的重量增加的百分比表示。为了测量耐绝缘性,在去除铜箔后让各层压板在沸水中放置 2 小时,然后在层压板中钻 2 个直径 5mm 的孔,其中心距中心的间隔距离为 15mm。随后,在孔中插入耐绝缘测试仪的锥形针,通过施加 500V 直流电 1 分钟测量耐绝缘性。

表 1

	层压板 1	层压板 2	层压板 3	层压板 4	对比实施例 1
空气耐热性 (min)	60	45	40	38	30
热损失(%)	0.10	0.18	0.15	0.20	0.35
水吸收(%)	0.65	0.73	0.70	0.75	0.70
耐绝缘性 (Ω) $\times 10^8$	5	3	1	3	2

实施例 9—12

生产层压板 5~8

将实施例 1~4 中制得的 4 种二氢苯并噁嗪树脂中每一种都研磨成 $100\mu\text{m}$ 或更小的颗粒,然后将纸浆和纸浆重量的 30%(重量)粉末分散于水中。再用造纸方法制成薄片。实施例 1 中获得的树脂用于生产层压板 5,实施例 2 中获得的树脂用于生产层压板 6,实施例 3 中获得的树脂用于生产层压板 7,实施例 4 中获得的树脂用于生产层压板 8。

将 7 片得到的片和一片 $18\mu\text{m}$ 厚的铜箔层状迭放。将层状复合材料置于二块终端模板间,用多阶段压缩机在 170°C , 11MPa 下热压 60 分钟而成型。

实施例 13

生产层压板 9

将实施例 1 中获得的二氢苯并噁嗪树脂研磨成 $100\mu\text{m}$ 或更小的粉末。将用水溶性蜜胺改性的酚醛树脂处理过的纸浆和纸浆重量 30 重量%的粉末溶于水中,然后用造纸方法制成薄片形式。

将 7 片得到的片和一片 $18\mu\text{m}$ 厚的铜箔层状迭放。将层状复合材料置于二块终端模板间,用多阶段压缩机在 170°C , 11MPa 下热压 60 分钟而成型。

对比实施例 2

在酸催化剂存在下让桐油和苯酚反应。加入 85% 仲甲醛后,让混合物在碱催化剂存在下反应形成酚醛树脂 A,即桐油改性百分比为 39% 的桐油改性的酚醛树脂。将 100 重量份数桐油改性的酚醛树脂和 25 重量份数四溴代双酚 A-2 环氧甘油醚溶于甲乙酮中,获得浸渍漆。

用水溶性蜜胺改性的酚醛树脂施涂 0.2mm 厚的牛皮纸,并干燥,使其树脂含量为 15 重量%。用浸渍处理过的牛皮纸使纸含有 53 重量%漆中所含的树脂,再干燥而生产出预浸渍片。

将 7 片预浸渍片和 1 片施涂过粘合剂的铜箔状迭放,在 170°C , 8MPa 下热压 90 分钟将层状复合材料制成单面包覆铜的层压板。

得到的层压板经空气耐热,热损失,水吸收和耐绝缘性测试。结果列于表 2。按与上面相同的方式进行测试。

表 2

	层压板 5	层压板 6	层压板 7	层压板 8	层压板 9	对比实施例 2
空气耐热性 (min)	60	45	40	40	42	30
热损失(%)	0.16	0.20	0.21	0.22	0.20	0.35
水吸收(%)	0.65	0.60	0.61	0.61	0.35	0.75
耐绝缘性 (Ω) $\times 10^8$	5	4	5	5	5	2

本发明方法在安全性和环境卫生性方面是出色的。因为它利用了苯并噁嗪树脂的性质,即这种树脂能凝固而不产生低分子量的副产物,而且它使层压板的生产不必用溶剂。