

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> B32B 27/02 B32B 27/08		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1998년 12월 15일 특0162709 1998년 09월 01일
(21) 출원번호	특 1995-015294	(65) 공개번호	특 1996-000487
(22) 출원일자	1995년 06월 10일	(43) 공개일자	1996년 01월 25일
(30) 우선권주장	6-129972 1994년 06월 13일 일본 (JP) 6-129973 1994년 06월 13일 일본 (JP)		
(73) 특허권자	히다찌가세이고오교가부시끼가이샤 단노 다케시		
(72) 발명자	일본국 도오교도 신주꾸구 니시신주꾸 2-1-1 도노끼 겐지 일본국 이바라끼켄 유끼시 신부꾸지 8085 요코다 미쓰오 일본국 이바라끼켄 유끼시 유끼긴다찌 9758-8 아이자와 데루끼 일본국 이바라끼켄 시모다데시 오오자와 오자까다 111-3 취 106 히라이 야스유키 일본국 도찌끼켄 오야마시 에끼미나미쵸 3-3-3		
(74) 대리인	박사룡		

**심사관 : 이희명**

**(54) 적층판의 제조방법**

**요약**

이 발명은 적층판(laminate)의 제조방법에 관한 것으로, 적어도 두 단위의 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위를 포함하는 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지를 적어도 하나의 박판으로 성형하고, 그 박판 및 적어도 한 장의 섬유 박판 기초재를 겹쳐서 적층 합재를 성형하고 그 적층 합재를 열압축에 의해 성형하여 적층판을 제조하거나, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지 분말을 함유하는 섬유 박판 기초재의 적어도 한 장을 열압축에 의해 성형하여 적층판을 제조한다. 이 방법은 저분자량 부산물을 발생시키지 않고 경화될 수 있는 수지인 벤즈옥사진 수지의 특성을 이용하고, 용매를 사용하지 않고 적층판을 제조할 수 있게 하므로 안전 및 환경 위생에서 탁월한 장점을 갖는다.

**명세서**

[발명의 명칭]

적층판의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

[발명의 분야]

본 발명은 전기 절연판으로 사용될 수 있는 적층판(laminate), 특히 프린트 배선판용 절연 기판으로 사용될 수 있는 적층판의 제조방법에 관한 것이다.

[관련 기술의 설명]

절연판, 특히 프린트 배선판용 절연 기판으로 사용되는 적층판(이하 간단히 적층판이라 함)은, 섬유 박판 기초재(fiber sheet base material)에 절연 수지를 적용, 침투시키고, 그 침투 기초재를 가열하여 수지침투재(prepreg)를 얻고, 그 다음 겹친 몇 장의 수지침투재를 열압축에 의해 가열 및 압축함으로써 제조하여 왔다. 주로 사용되는 절연 수지는 페놀 수지, 에폭시 수지 또는 불포화 폴리에스터 수지와 같은 열경화성 수지이다.

섬유 박판 기초재에 절연 수지를 적용하여 침투시키는 공정에서는 다량의 용매가 사용되었다.

섬유 박판 기초재에 절연 수지를 적용하여 침투시키는 공정에서의 용매의 다량 사용은, 화재나 폭발과 같은 위험을 막고 휘발성 용매에 의한 환경 오염을 막기 위한 장치의 설치 및 유지를 필요로 하며, 이에 는 막대한 양의 비용이 소요되고 생산비용을 증가시킨다.

디하이드로-1, 3-벤즈옥사진 화합물은 가열에 의해, 휘발성 부산물의 발생 없이 중합 및 경화되는 것으로 알려져 있다[일본특허공개공보 제 49-47378호 참조]. 적층판의 제조에 있어서, 그러나 그것은 메틸에틸케톤과 같은 용매에 녹인 용액으로서 사용된다.

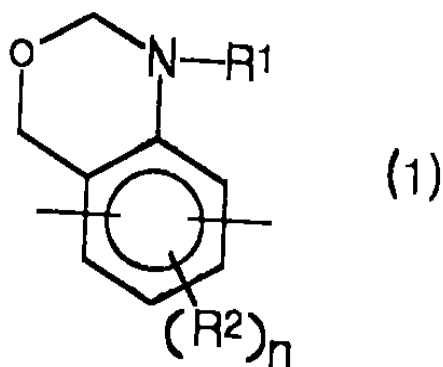
더욱이, 그 물질의 특수성에 부분적으로 기인하여, 기질로서 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 화합물의 경화 생성물을 포함하는 적층판은 아직 실제 사용되고 있지 않다.

#### [발명의 요약]

본 발명의 목적은, 휘발성 부산물의 발생이 없이 중합 및 경화되는 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 화합물의 장점을 이용하여, 용매 없이 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 화합물을 사용하여 적층판을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 적어도 두 단위의 아래 구조식 (1)의 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위를 갖는 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지를 적어도 하나의 박판(sheet)으로 성형하는 것, 상기 박판 및 적어도 하나의 섬유 박판 기초재를 겹쳐서 적층 합재로 성형하는 것, 및 상기 적층 합재를 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 것을 포함하는 적층판을 제조하는 방법을 제공한다.

#### 화학식 1



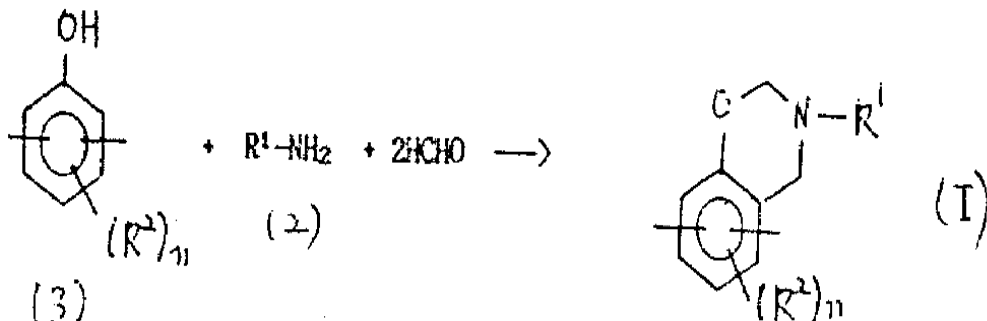
식중  $R^1$ 은 페닐, 치환된 페닐, 메틸 또는 사이클로헥실기이며,  $R^2$ 는 메틸, 에틸 또는 페닐기이며,  $n$ 은 0내지 2의 정수이며, 상기 치환된 페닐의 치환기는 할로겐, 1-10의탄소를 갖는 알킬과 같은 알킬, 1-10의 탄소수를 갖는 알콕시와 같은 알콕시기이다.

더 나아가 본 발명은 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지의 분말을 함유하는 섬유 박판기초재 적어도 한 장을 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 것을 포함하는 적층판을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지(이하, 디하이드로벤즈옥사진 수지라 함)는 적어도 두 단위의 구조식(1)의 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위(이하, 이 단위는 디하이드로벤즈옥사진 단위라 함)를 포함한다.

#### [바람직한 실시양태의 설명]

본 발명에 사용되는 디하이드로벤즈옥사진 수지는, 아래 구조식 (3)으로 나타내지며, 하이드록시기에 대하여 오르토 위치의 적어도 하나에서는 치환체를 갖지 않는 하이드록시페닐렌기를 분자당 적어도 두 개를 포함하는 화합물을, 상기 하이드록시페닐렌기의 하이드록시기 1몰당 일차 아민 0.2 내지 0.9몰을 사용하고, 상기 일차 아민의 몰량의 적어도 배의 포름알데하이드를 사용하여, 일차 아민 및 포름알데하이드와 반응하게 하여 제조할 수 있다. 하이드록시페닐렌기의 디하이드록시벤즈옥사진 단위로의 전환 (conversion)은 다음 반응식으로 나타내진다.

#### 반응식 1



식중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $n$ 은 위에서 정의한 바와 같고, 하이드록시페닐렌기는 하이드록시기에 대하여 오르토 위치의 적어도 하나에서는 치환체를 갖지 않는다.

구체적으로, 하이드록시기에 대하여 오르토 위치의 적어도 하나에서는 치환체를 갖지 않는 하이드록시페닐렌기(3)를 분자당 적어도 두 개를 포함하는 화합물(이하, 이 화합물을 반응성 하이드록시페닐렌기라

함)과 일차 아민의 혼합물을 70℃ 이상, 바람직하게는 70-100℃로 가열한 포름알데하이드에 더하고, 생성된 혼합물을 20분 내지 2시간 동안 70-110℃, 바람직하게는 90-100℃에서 반응하게 하고, 다음 120℃ 이하의 온도에서 감압하 건조시켜 디하이드로벤즈옥사진 수지를 얻는다.

반응성 하이드록시페닐렌기를 갖는 화합물의 하이드록시기 몰당 0.2-0.9몰, 바람직하게는 0.4-0.9몰의 일차 아민을 사용하고, 그 일차 아민 몰량의 적어도 2배, 바람직하게는 2.0-2.5배의 포름알데하이드를 사용함이 바람직하다. 일차 아민이 0.2몰이 미만이면, 생성된 화합물에서 디하이드록시벤즈옥사진 단위의 수(number)가 감소될 것이며, 경화된 화합물의 교차결합(crosslinking) 밀도가 너무 낮아 충분한 강도를 갖는 경화 생성물을 얻을 수 없게 될 것이다. 일차 아민이 0.9몰을 초과하면 분자사슬의 길이생장(elongation)이 적어서 교차결합 밀도가 낮을 것이며, 그에 따라 200℃ 이상의 온도에서 연화(softening) 또는 열화(deterioration)가 일어날 것이다.

반응성 하이드록시페닐렌기를 갖는 화합물에 대한 일차 아민의 양은 다음과 같이 구할 수 있다. 하이드록시페닐렌기를 포함하는 화합물을 그 화합물의 총 하이드록시기의 몰량과 같은 몰량의 일차 아민과 반응하게 하고, 반응한 하이드록시기의 양, 곧 하이드록시페닐렌기를 갖는 화합물에서 반응성 하이드록시기의 양을 실제 얻은 생성물의 무게로부터 계산하고, 그 다음 반응한 하이드록시기의 양으로부터 사용해야 할 일차 아민의 양(몰비)을 계산한다.

분자당 적어도 두 개의 반응성 하이드록시페닐렌기를 갖는 화합물로서 페놀핵을 갖는 다양한 화합물들이 사용될 수 있다.

이 화합물의 몇몇 예로는 페놀 노볼락 수지(phenolic novolak resin) 또는 페놀 레졸 수지(phenolic resol resin)와 같은 페놀 수지, 페놀-변성 자일렌 수지(phenol-modified xylene resin), 알킬페놀 수지, 멜라민-변성(melamine-modified) 페놀 수지, 폴리부타디엔-변성 페놀 수지 및 동유-변성(tung oil-modified) m-크레졸 수지를 포함한다. 경화 생성물의 특성의 관점에서 이 화합물은 교차결합이 일어나는, 하이드록시기에 대하여 오르토 위치에 치환체를 갖지 않는 것이 바람직하지만 이에 제한되는 것은 아니며, 페놀 노볼락 수지의 경우, 거의 오르토-결합을 갖지 않으며 비교적 적은 분자량인 랜덤 노볼락 수지를 사용함이 바람직하다.

디하이드로벤즈옥사진 수지는 분자당 반응성 하이드록시페닐렌기의 서로 다른 수를 갖는 화합물들의 집합(set)이며, 제조하는 동안 열경화성 화합물들은 부분적으로 서로 중합된다.

일차 아민의 몇몇 예로는 메틸아민과 같은 지방족 일차 아민, 알릴 아민과 같은 지방족 불포화 일차 아민, 사이클로헥실아민과 같은 알리사이클릭 일차 아민 및, 아닐린 및 치환된 아닐린과 같은 방향족 일차 아민을 포함한다. 치환된 아닐린의 치환체의 몇몇 예로는 할로겐, 알킬 또는 알콕시기를 포함한다.

지방족 일차 아민을 사용하는 경우, 생성된 열경화성 화합물은 경화가 빠르지만 경화생성물이 비교적 열저항성이 나쁘다. 반면, 아닐린과 같은 방향족 일차 아민이 바람직한데 이는 생성된 열경화성 화합물이 경화에 비교적 긴 시간을 필요로 하지만 경화된 생성물이 좋은 열 저항성을 갖기 때문이다.

그렇게 얻은 디하이드로벤즈옥사진 수지를 80-180℃, 바람직하게는 120-160℃에서 5-120분, 바람직하게는 10-60분간 열처리를 하여 전-중합을 시키고 그럼으로써 성형(molding)에서 경화속도 및 녹는 점도(melt viscosity)를 조절함이 바람직하다.

이 생성 디하이드로벤즈옥사진 수지를 적어도 하나의 박판으로 형성하고, 상기 박판 및 적어도 하나의 섬유 박판 기초재를 겹쳐서 적층 합재로 형성하고 상기 적층 합재를 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 적층판의 제조방법에 있어서, 적층판을 제조하는데 사용되고 있는 다른 열경화성 수지를, B-단계(stage) 또는 경화 생성물의 형태로 이 디하이드로벤즈옥사진 수지에 더할 수 있다. 그러한 열경화성 수지의 몇몇 예로는 식물유-변성(vegetable oil-modified) 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에스터 수지, 비닐 에스터 수지, 및 폴리이미드 수지를 포함한다.

또한 디하이드로벤즈옥사진 수지 100중량부 및, 인쇄 회로용 적층판, 예를 들어, 식물유-변성 페놀 수지 또는 에폭시 수지를 사용하여 제조한 인쇄 회로용 적층판의 잔여 물질 또는 절단 모서리(cut edge)로부터 금속 박막 등을 제거하고 얻은 폐기물을 갈아서 얻은 150 $\mu$ m 이하의 입자 크기의 수지 분말 3-75중량부, 바람직하게는 10-50중량부의 혼합물로부터 상기 박판을 성형할 수 있다. 수지 분말을 분산시키기 위하여 바람직하게는 수지 분말을 작은 입자크기, 일반적으로 100 $\mu$ m 이하, 더욱 바람직하게는 1-50 $\mu$ m 으로 한다. 그러한 수지 혼합물의 조성은 인쇄 회로용 적층판에 대한 물질 요건에 따라 선택 또는 개선될 수 있다.

상기 첨가물에 더하여 필요에 따라 가소제(plasticizer)를 더할 수 있다.

그렇게 얻은 디하이드로벤즈옥사진 수지를 금속 박판 또는 플루오로카본 수지 박판과 같은 내열 수지 박판 위에 균일하게 적용하여 예를 들어, 열-용해 피복기(hot-melt coater)를 사용하여 그 박판에 디하이드로벤즈옥사진 수지를 압착 및 가열하여 박판형태로 성형한다.

이 박판의 두께는 섬유 박판 기초재의 물질 및 두께에 의존하며, 상기 박판의 단위 무게(basis weight)는 바람직하게 120-200g/m<sup>2</sup>, 더욱 바람직하게는 140-180g/m<sup>2</sup> 이다.

본 발명에서 사용되는 섬유 박판 기초재는 적층판의 제조에 일반적으로 사용되는 어떠한 것이어도 좋다. 그러한 박판의 몇몇 예로는 종이, 유리 직조 직물(glass woven cloth) 및 유리 비-직조 직물(glass woven cloth)을 포함한다.

이 섬유 박판 기초재의 두께는 일반적으로 0.1-0.5mm, 바람직하게는 0.2-0.3mm이다.

이 섬유 박판 기초재는 전처리 하는 것이 좋다. 예를 들어, 종이는 수용성 페놀 수지 또는 수용성 멜라민-변성 페놀 수지로 전처리하고, 유리 기초재는 실레인 결합 시약(silane coupling agent)으로 전처리함이 바람직하다.

적어도 하나의 섬유 박판 기초재 박판 및 적어도 하나의 디하이드로벤즈옥사진 수지 박판을 겹쳐서 적층 합재로 성형하고, 다음으로 그것을 릴리즈 필름(release film)으로 씌우고 열압축에 의해 적층판으로

성형한다. 각각이 하나의 디하이드로벤즈옥사진 수지 박판에 하나의 섬유 박판 기초재를 가열 롤(roll)을 이용하여 붙여서 제조되는 복수의 합재 박판(composite sheets)을 사용할 수도 있다. 더 나아가 섬유 박판 기초재에 디하이드로벤즈옥사진 수지를 피복가공함(coating)으로서 연속적으로 공정을 수행할 수 있다.

또한 릴리즈 필름을 금속 박(metal foil), 예를 들어, 구리 박으로 대체함으로써 한쪽면 또는 양면 금속-피(metal-clad) 적층판을 제조할 수 있다. 일반적으로 금속 박으로서 구리 박이 사용되지만, 니켈 박 또는 알루미늄 박과 같은 다른 금속 박도 필요물성에 따라 사용될 수 있다.

디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지의 분말을 함유하는 섬유 박판 기초재의 적어도 하나의 박판을 열압축으로 성형하여 적층판을 제조하는 방법에 있어서, 위에서 기술한 바대로 제조된 디하이드로벤즈옥사진 수지를 분말로 간 후, 그 분말 및 섬유 재료를 물에 분산시키고, 제지(production of paper) 용 철사 포(wire cloth)로 여과하여 박판으로 성형하고, 건조시켜서 디하이드로벤즈옥사진 수지 분말을 함유하는 섬유 박판 기초재를 얻는다. 이 경우, 위에서 기술한 바와 같이 디하이드로벤즈옥사진 수지 일부를 80-180℃, 바람직하게는 120-160℃에서 5-120분, 바람직하게는 10-60분 동안 열처리하여 전중합 시키고, 그렇게 함으로써 성형시 경화속도나 용해 정도를 조절함이 바람직하다.

섬유 재료는 셀룰로스 섬유가 바람직하지만, 유리 단섬유(glass short fiber)와 같은 무기 단섬유 또한 사용할 수 있다.

섬유 박판 기초재는 또한 섬유 및 디하이드로벤즈옥사진 수지의 분말을 혼합하고 그 혼합물을 박판 형태로 성형하는 건식공정으로도 제조할 수 있다.

디하이드로벤즈옥사진 수지 분말의 입자 크기는 일반적으로는 300 $\mu$ m 이하, 바람직하게는 50 $\mu$ m 이하, 더욱 바람직하게는 10-50 $\mu$ m 이다. 섬유 박판 기초재에 포함되는 디하이드로벤즈옥사진 수지 분말의 양은 섬유 박판 기초재의 전체 무게에 대하여, 바람직하게는 3-75 중량%, 더욱 바람직하게는 10-50 중량%이다. 그 양이 3 중량%미만이면 성형(forming)이 어렵고, 그 양이 75 중량% 초과이면 적층판의 강도가 불충분할 수 있다.

위에서 기술한 바와 같이 디하이드로벤즈옥사진 수지 분말이 혼합된 적어도 하나의 섬유 박판 기초재 박판을 릴리즈 필름으로 씌우고, 열압축에 의해 적층판으로 성형한다. 섬유 박판 기초재의 둘 또는 그 이상의 박판을 사용할 때는 이 박판들을 겹쳐 놓는다. 릴리즈 필름을 금속 박, 예를 들어 구리 박으로 대체함으로써 한쪽면 또는 양면 금속-피 적층판을 제조할 수 있다. 일반적으로 금속 박으로 구리 박을 사용하지만, 니켈 박 또는 알루미늄 박과 같은 다른 금속 박도 필요 물성에 따라 사용할 수 있다.

디하이드로벤즈옥사진 수지 박판을 사용하는 방법 및 디하이드로벤즈옥사진 수지 분말을 함유하는 섬유 박판 기초재를 사용하는 방법 모두에서 열압축은 일반적으로 150-190℃, 바람직하게는 160-180℃의 온도에서 20-140 kg/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 60-110 kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서, 30-180분, 바람직하게는 60-120분동안 수행한다.

[실시에 1-13 및 비교실시에 1-2]

[실시에 1]

페놀 1.9 kg, 포르말린(37% 수용액) 1.0kg 및 옥살산 4g을 5리터 반응기에 넣은 다음, 환류 온도에서 6시간 반응하게 하였다. 이어서 미반응 페놀과 물을 감압하 증발시켜서 제거하였다. 생성된 수지는 연화점(softening point)이 84℃였고(고리와 공 방법(ring and ball method)), (잔류 페놀 및 두 벤젠 고리를 포함하는 생성물)/(셋 이상 벤젠 고리를 포함하는 생성물)의 비율은 18/82이었다(젤-투과 크로마토그래피에 의해 구한 분자량 비율).

이렇게 페놀 노볼락 수지 1.70 kg(하이드록시기 16몰에 상당) 및 아닐린 0.93 kg(10몰)을 섞고 80℃에서 5시간 교반하여 균일한 용액 혼합물을 제조하였다. 5리터 반응기에 포르말린 1.62 kg을 넣고 90℃로 가열하고, 페놀 노볼락 수지 및 아닐린 용액 혼합물을 가하였다. 30분 환류후, 응결된 물을 감압하 100℃에서 2시간 증발시켜 제거하였다. 그리하여, 반응성 하이드록시기의 71%가 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위로 전환된 수지 조성물을 얻었다.

반응성 하이드록시기의 양은 다음과 같이 계산하였다.

위에서 기술한 페놀 노볼락 수지 1.70kg(하이드록시기 16 몰 상당)을 위에서 기술한 바와 같은 방식으로 아닐린 1.49kg(16몰) 및 포르말린 2.59kg과 반응하게 하여 모든 반응성 하이드록시기가 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위로 전환되도록 한다. 미반응 아닐린, 미반응 포르말린 및 물을 제거한 후 남은 잔류물의 수득량, 곧, 생성 디하이드로벤즈옥사진 수지의 수득량은 3.34kg이다. 이것은 페놀 노볼락 수지의 하이드록시기중에서 14 몰의 하이드록시기가 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위로 전환되는 것을 의미한다.

이것을 이 실시예에서 얻은 수지 조성물에서 반응성 하이드록시기 14 몰 가운데 10 몰(71%)이 디하이드로벤즈옥사진 단위로 전환된 것을 의미한다.

[실시에 2]

1,2-폴리부타디엔(상품명 : B-1000, 니뽀 소다 코. 엘티디. 제조) 0.92kg, 페놀 3.30kg 및 p-톨루엔설폰 사 1g을 5리터 반응기에 도입하고, 80℃에서 5시간 반응하게 하였다. 냉각 및 세척후, 미반응 페놀을 증기 증류법으로 제거하여 폴리부타디엔-변성 페놀 수지 1.41kg을 얻었다. 이렇게 얻은 수지의 하이드록시기 당량은 가한 페놀의 무게로부터 계산하여 270이었다.

상기 폴리부타디엔-변성 페놀 수지 2.79kg(하이드록시기 10몰 상당), 아닐린 0.56kg(6몰) 및 포르말린 0.97kg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 공정을 반복하여 반응성 하이드록시기의 73%가 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위로 전환된 수지 조성물을 얻었다.

[실시에 3]

동유 0.50kg, m-크레졸 4.00kg 및 p-톨루엔설폰산 4g을 5리터 반응용기에 도입하고 80℃에서 5시간 반응하게 하였다. 냉각 및 세척후, 미반응 m-크레졸을 증기 증류법으로 제거하여 동유-변성 m-크레졸 수지 0.82kg을 얻었다. 이렇게 얻은 수지의 하이드록시기 당량은 가한 m-크레졸의 무게로부터 계산하여 280이었다.

위에서 얻은 동유-변성 m-크레졸 수지 2.80kg(하이드록시기 10몰 상당), 아닐린 0.56kg(6몰) 및 포르말린 0.97kg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 공정을 반복하여 반응성 하이드록시기의 66%가 디하이드록-1,3-벤즈옥사진 단위로 전환된 수지 조성물을 얻었다.

#### [실시예 4]

자일렌 수지(상품명 :NIKANOL H, 미쓰비시 가스 케미칼 코. 인크. 제조, 평균 분자량 : 557, 반응성 기 당량 : 96) 0.96kg, 페놀 수지 4.00 kg 및 p-톨루엔설폰산 4g을 5리터 반응용기에 도입하고, 80℃에서 5시간 반응하게 하였다. 냉각 및 세척후, 미반응 페놀을 증기 증류법으로 제거하여 페놀-변성 자일렌 수지 1.12kg을 얻었다.

미반응 페놀의 무게로부터 옥시메틸렌기를 치환한 페놀의 무게는 0.31kg으로 계산되었다. 이것은 페놀-변성 자일렌 수지의 하이드록시기 당량이 340이라는 것을 의미한다.

위에서 얻은 페놀-변성 자일렌 수지 3.40kg(하이드록시기 10 몰 상당), 아닐린 0.28kg(3몰) 및 포르말린 0.49kg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 공정을 반복하여 반응성 하이드록시기의 79%가 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 단위로 전환된 수지 조성물을 얻었다.

#### [실시예 5]

##### [적층판 1의 제조]

실시예 1에서 얻은 페놀 노볼락 디하이드로벤즈옥사진 수지를 115℃에서 20분간 열처리 하고, 강철띠(steel belt) 위로 흘러서 냉각하여 박판으로 성형하였다. 이 박판의 단위 무게는 146g/m<sup>2</sup> 이었다.

0.2mm두께의 크라프트 종이에 수용성 멜라민-변성 페놀 수지를 수지 함량 15 중량%가 되도록 적용하였다.

이렇게 처리한 크라프트 종이 8장과 실시예 1에서 얻은 페놀 노볼락 디하이드로벤즈옥사진 수지 박판 9장을 번갈아 겹쳐서 두 개의 디하이드로벤즈옥사진 수지 박판이 바깥 층을 형성하게 하고 18μm 구리 박을 각 바깥 층에 붙였다. 이렇게 만든 적층 합재를 두 선단판(ent plate) 사이에 배치하고 다단계(multistage) 압축기를 이용하여 170℃, 8MPa에서 90분 동안 열압축하여 적층판 1을 얻었다.

#### [실시예6]

##### [적층판 2의 제조]

실시예 1에서 얻은 페놀 노볼락 디하이드로벤즈옥사진 수지를 실시예 5에서처럼 열처리하고, 그런 다음, 종이-페놀 수지 적층판(구리 박을 제거한 FR-2 평판)을 입자 크기 50μm 이하의 분말로 갈아서 제조한 분말 20 중량%(디하이드로벤즈옥사진 수지의 양 기준)와 충분히 혼합하였다. 그 혼합물을 강철띠 위에 흘리고 냉각 시켜서 박판을 성형하였다. 이 박판의 단위 무게는 146g/m<sup>2</sup> 이었다.

이어서, 적층판 1의 제조와 같은 공정에서 하여 적층판 2를 제조하였다.

#### [실시예 7]

##### [적층판 3의 제조]

수용성 멜라민-변성 페놀 수지를 종이-페놀 수지 적층판(구리 박을 제거한 FR-2평판)을 입자 크기 50μm 이하의 분말로 갈아서 제조한 분말 10 중량%(수용성 멜라민-변성 페놀 수지의 양 기준)와 충분히 섞었다. 그 혼합물을 0.2mm크라프트 종이에 적용하여 크라프트 종이가 이 혼합물 15 중량%를 함유하도록 하였다. 이렇게 처리한 크라프트 종지와 실시예 6에서 제조한 수지 박판, 곧, 종이-페놀 수지 적층판을 갈아서 만든 분말을 함유하는 페놀 노볼락 디하이드로벤즈옥사진 수지 박판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6에서 적층판 2를 제조하는 공정과 같은 방식으로 하여 적층판 3을 제조하였다.

#### [실시예 8]

##### [적층판 4의 제조]

종이 -페놀 수지 적층판(구리 박을 제거한 FR-2 평판)을 입자 크기 50μm 이하의 분말로 갈아서 제조한 분말 10 중량%를 함유하는 두께 0.2mm의 크라프트 종지에 수용성 멜라민-변성 페놀 수지를 적용하여 크라프트 종지가 수지 함량 15 중량%가 되게 하였다. 이렇게 처리한 크라프트 종지와 실시예 6에서 제조한 수지 박판,곧, 종이-페놀 수지 적층판을 갈아서 만든 분말을 함유하는 페놀 노볼락 디하이드로벤즈옥사진 수지 박판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6에서 적층판 2를 제조하는 공정과 같은 방식으로 하여 적층판 4를 제조하였다.

#### [비교실시예 1]

동유 및 페놀을 산 촉매 존재하에 반응하게 하고, 85% 파라포름알데하이드를 가한 후 그 혼합물을 알칼리 촉매 존재하에 반응하게 하여 레졸 수지, 곧 동유 변성률(modification) 39%의 동유-변성 페놀 수지를 얻었다. 동유-변성 페놀 수지 100 중량부와 테트라브로모-비스페놀 A-디글라이시딜 에테르 25 중량부를 메틸에틸케톤에 녹여 침투(impregnation)용 니스(varnish)를 얻었다.

0.2mm 두께의 크라프트 종지에 수용성 멜라민-변성 페놀 수지를 적용하고 건조하여 수지 함량 15 중량%이었다. 이렇게 처리한 크라프트 종지에 침투용 니스를 크라프트 종지가 니스에 포함된 수지 53 중량%를 함유하도록 침투시켜서 수지 침투 가공재(prepreg)를 제조하였고 이어서 건조하였다.

수지침투재 8장과 접착재를 바른 구리 박 2장을 겹쳐놓고, 170℃, 8MPa에서 90분간 열압축을 수행하여 양면 구리-피(copper-clad)적층판을 성형하였다.

이렇게 얻은 적층판들로 공기 열 저항(air heat resistance), 열 손실(heating loss), 물 흡수율(water absorption) 및 절연 저항(insulation resistance)에 대한 시험을 하였다. 그 결과는 표 1에 나타났다.

공기 열 저항은 200℃의 건조기에 방치하였을 때 적층판이 열에 부풀려지는(blister)데 걸리는 시간으로 나타내진다. 열 손실은 200℃의 건조기에 10분간 방치 하였을 때 생기는 무게 감소로 나타내진다. 물 흡수율은 50℃에서 24시간 열처리 하고 23℃에서 24시간 물에 방치하였을 때 일어나는 무게 증가 백분율로 나타내진다. 절연 저항을 측정하기 위해서, 각 적층판을 구리 박을 제거한 다음 두 시간 동안 끓는 물에 방치하고, 다음 그 적층판에 지름5mm의 두 구멍을 중심 대 중심 간격 15mm로 뚫었다. 이어서, 절연 저항 시험기의 핀을 구멍에 끼워 넣고 500V의 직류 전류를 1분간 적용하여 절연 저항을 측정하였다.

[표 1]

	적층판 1	적층판 2	적층판 3	적층판 4	비교실시에 1 1
공기 열 저항 ( 분 )	60	45	40	38	30
열 손실 ( % )	0.10	0.18	0.15	0.20	0.35
물 흡수율 ( % )	0.65	0.73	0.70	0.75	0.70
절연 저항 (Ω)x10 <sup>8</sup>	5	3	1	3	2

[실시에 9-12]

[적층판 5-8의 제조]

실시에 1-4에서 얻은 네 가지 디하이드로벤즈옥사진 수지 각각을 갈아서 100 μm 이하의 분말로 만들고, 펄프와 이 펄프 무게의 30 중량%의 상기 분말을 물에 분산시키고, 제지법에 의해 박판 형태로 성형하였다. 실시에 1에서 얻은 수지를 적층판 5의 제조에 사용하고, 실시에 2에서 얻은 수지는 적층판 6의 제조에, 실시에 3에서 얻은 수지는 적층판 7의 제조에, 실시에 4에서 얻은 수지는 적층판 8의 제조에 사용하였다.

이렇게 만든 박판 7장과 18 m 두께의 구리 박 한 장을 겹쳐 놓고, 이 적층 합재를 두 선단판 사이에 배치하고 다단계 압축기를 이용하여 170℃, 11 MPa에서 60분간 열압축으로 성형하였다.

[실시에 13]

[적층판 9의 제조]

실시에 1에서 얻은 디하이드로벤즈옥사진 수지를 갈아서 100μm 이하의 분말로 만들고, 수용성 멜라민-변성 페놀 수지로 처리한 펄프와 이 펄프에 대해 30 중량%의 상기 분말을 물에 분산시킨 다음, 제지법에 의해 박판 형태로 성형하였다.

이렇게 만든 박판 7장과 18μm 구리 박 한 장을 겹치고, 그 적층 합재를 두 선단판 사이에 배치하고 다단계 압축기를 이용하여 170℃, 11MPa에서 60분간 열압축에 의해 성형하였다.

[비교실시에 2]

동유 및 페놀을 산 촉매의 존재하에 반응하게 하고, 85% 파라포름알데하이드를 가한 후 그 혼합물을 알칼리 촉매 존재하 반응하게 하여 레졸 수지, 즉 동유-변성 39%인 소위 동유-변성 페놀 수지를 얻었다. 동유-변성 수지 100 중량부와 테트라브로모-비스페놀 A-디글라이시딜 에테르 25 중량부를 메틸에틸케톤에 녹여 침투용 니스를 얻었다.

0.2mm두께의 크라프트 종이에 수용성 멜라민-변성 페놀 수지를 적용하고, 건조하여 15 중량%의 수지를 함유하게 하였다. 이렇게 처리한 크라프트 종이에 침투용 니스를 침투시켜서 크라프트 종이가 니스에 함유된 수지 53 중량%를 함유하게 하고 이어서 건조하여 수지침투재(prepreg)를 제조하였다.

이 수지침투재 7장과 접착제를 바른 구리 박 한 장을 겹치고, 그 적층 합재를 170℃, 8MPa에서 90분간 열압축을 수행하여 한쪽면 구리-피 적층판을 성형하였다.

이렇게 만든 적층판들로 공기 열 저항, 열 손실, 물 흡수율 및 절연 저항에 대한 실험을 하였다. 그 결과는 표 2에 나타난다. 앞에서와 같은 방식으로 측정하였다.

[표 2]

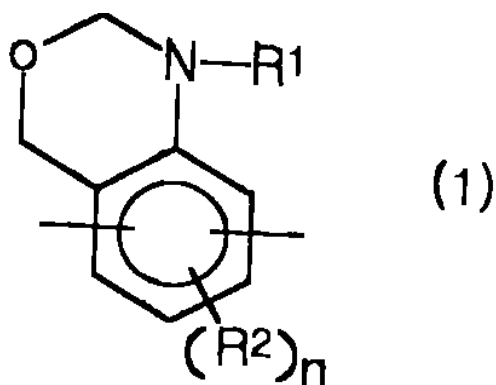
	적층판 5	적층판 6	적층판 7	적층판 8	적층판 9	비교실시예 2
공기 열 저항 ( 분 )	60	45	40	40	42	30
열 손실 ( % )	0.16	0.20	0.21	0.22	0.20	0.35
물 흡수율 ( % )	0.65	0.60	0.61	0.61	0.35	0.75
절연 저항 ( $\Omega$ ) $\times 10^8$	5	4	5	5	5	2

본 발명의 방법은, 저분자량의 부산물을 발생시키지 않고 경화될 수 있는 특성을 갖는 수지인 벤즈옥사진 수지의 특성을 이용하고, 용매를 사용하지 않고 적층판을 제조하는 것이 가능하기 때문에 안전 및 환경 위생면에서 탁월한 장점을 갖는다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

아래 구조식 (1)의 디하이드로-1,3-벤즈옥사진을 2단위 이상 포함하는 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지를 1장 이상의 박판으로 성형하는 것, 상기 박판 및 1장 이상의 섬유 박판 기초재를 겹쳐서 적층 합재로 성형하는 것 및 상기 적층 합재를 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 것을 포함하는, 적층판을 제조하는 방법.



식중  $R^1$  은 페닐, 치환된 페닐, 메틸 또는 사이클로헥실기이며,  $R^2$  는 메틸, 에틸 또는 페닐기이며,  $n$ 은 0 내지 2의 정수이며, 상기 치환된 페닐의 치환기는 할로겐, 알킬 또는 알콕시기이다.

##### 청구항 2

제1항에서, 상기 적층 합재의 적어도 일측면에 금속 박을 추가로 붙이고 그 적층 합재를 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 방법.

**청구항 3**

제1항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지, 폴리부타디엔-변성 페놀 수지, 동유-변성 m-크레졸 수지 및 페놀-변성 자일렌 수지로 이루어지는 군에서 선택된 수지와 포름알데하이드 및 아래 구조식 (2)의 일차 아민과의 반응 생성물인 방법



식중,  $R^1$  은 페닐, 치환된 페닐, 메틸 또는 사이클로헥실기이다.

**청구항 4**

제3항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지와 포름알데하이드 및 일차 아민의 반응 생성물인 방법.

**청구항 5**

제2항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지와 포름알데하이드 및 아닐린의 반응 생성물이고, 섬유 박판 기초재가 수용성 멜라민-변성 페놀 수지로 처리한 종이 기초재이고, 금속 박이 구리 박인 방법.

**청구항 6**

제1항에서, 박판이 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지와 열경화성 수지 분말의 혼합물로부터 성형되는 방법.

**청구항 7**

제6항에서, 열경화성 수지 분말이 절연 적층판을 갈아서 제조한 분말인 방법.

**청구항 8**

제6항에서, 박판이 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지와 열경화성 수지분말의 혼합물로부터 성형되고, 금속 박이 적층 합재의 일측면 또는 양측면에 추가로 붙여지며, 그렇게 얻는 합재를 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 방법.

**청구항 9**

제6항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지, 폴리부타디엔-변성 페놀 수지, 동유-변성 m-크레졸 수지 및 페놀-변성 자일렌 수지로 이루어지는 군에서 선택된 수지와 포름알데하이드 및 상기 구조식 (2)의 일차 아민과의 반응 생성물인 방법.

**청구항 10**

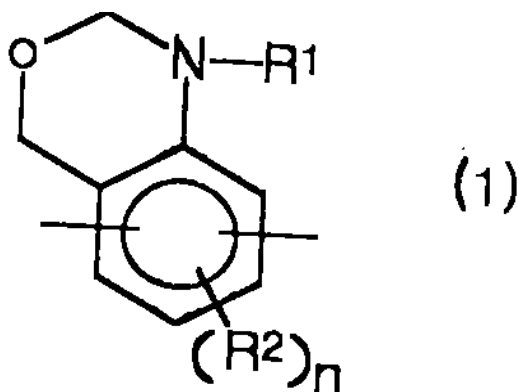
제9항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지와 포름알데하이드 및 일차 아민과의 반응 생성물인 방법.

**청구항 11**

제7항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지와 포름알데하이드 및 아닐린의 반응 생성물이고, 섬유 박판 기초재가 수용성 멜라민-변성 페놀 수지로 처리한 종이 기초재인 방법.

**청구항 12**

아래 구조식 (1)의 디하이드로-1,3-벤즈옥사진을 2단위 이상 포함하는 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지의 분말을 포함하는 1장 이상의 섬유 박판 기초재를 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 것을 포함하는, 적층판을 제조하는 방법.



식중  $R^1$  은 페닐, 치환된 페닐, 메틸 또는 사이클로헥실기이며,  $R^2$  는 메틸, 에틸 또는 페닐기이며,  $n$ 은 0내지 2의 정수이며, 상기 치환된 페닐의 치환기는 할로겐, 알킬 또는 알콕시기이다.



**청구항 13**

제12항에서, 섬유 박판 기초재의 일측면 또는 양측면에 금속 박을 붙여서 적층 합재를 성형하고, 그 적층 합재를 열압축에 의해 적층판으로 성형하는 방법.

**청구항 14**

제12항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지, 폴리부타디엔-변성 페놀 수지, 동유-변성 m-크레졸 수지 및 페놀-변성 자일렌 수지로 이루어지는 군에서 선택된 수지와 포름알데하이드 및 아래 구조식(2)의 일차 아민과의 반응 생성물인 방법.



식중, R<sup>1</sup> 은 페닐, 치환된 페닐, 메틸 또는 사이클로헥실기이다.

**청구항 15**

제14항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지와 포름알데하이드 및 일차 아민의 반응 생성물인 방법.

**청구항 16**

제13항에서, 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지가 페놀 수지, 폴리부타디엔-변성 페놀 수지, 동유-변성 m-크레졸 수지 및 페놀-변성 자일렌 수지로 이루어지는 군에서 선택된 수지와 포름알데하이드 및 아닐린의 반응 생성물이고, 섬유 박판 기초재가 펄프와 디하이드로-1,3-벤즈옥사진 수지의 분말로 이루어지며, 금속박이 구리 박인 방법.

**청구항 17**

제16항에서, 펄프를 수용성 멜라민-변성 페놀 수지로 처리하는 방법.