

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-505263

(P2018-505263A)

(43) 公表日 平成30年2月22日(2018.2.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04	4J002
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098	
CO8K 5/42 (2006.01)	CO8K 5/42	
CO8K 5/31 (2006.01)	CO8K 5/31	
CO8K 5/5353 (2006.01)	CO8K 5/5353	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-534272 (P2017-534272)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月1日 (2015.6.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月23日 (2017.6.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2015/080473
 (87) 国際公開番号 W02016/101534
 (87) 国際公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)
 (31) 優先権主張番号 201410828666.6
 (32) 優先日 平成26年12月25日 (2014.12.25)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 514309583
 廣東生益科技股▲ふん▼有限公司
 SHENGYI TECHNOLOGY
 CO., LTD.
 中華人民共和国523808 廣東省東莞市
 松山湖高新技術産業開發区工業西路5号
 (74) 代理人 100126505
 弁理士 佐貫 伸一
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司
 (72) 発明者 叶 素文
 中華人民共和国廣東省東莞市松山湖高新技術
 産業開發区工業西路5号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック化シリコーン樹脂組成物、及びそれを用いたプリプレグと積層板

(57) 【要約】

本発明は、縮合型シリコーン樹脂50～100部、触媒0.0001～2部、セラミック形成フィラー5～80部、フラックス剤0.01～50部を含むセラミック化シリコーン樹脂組成物、及びそれを用いたプリプレグと積層板に関する。前記セラミック化シリコーン樹脂組成物を用いて製造されたプリプレグと積層板は、使用時に連続的な高温で複雑なセラミック化構造に転化してセラミックの特性を持ち、優れた防火作用と難燃作用を果たすことができ、且つ、積層板は一般的なFR-4積層板のように製造されるため、プロセスが操作しやすい。該セラミック化シリコーン樹脂組成物、プリプレグ及び積層板は、ノンハロゲン、低発煙性、低毒性、難燃性や防火性等の利点を有し、難燃・耐火化に新しいアイデアや新方法を提供し、積層板の受動防火技術の研究を促進して、防火や耐火の分野への将来性が期待できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミック化シリコーン樹脂組成物であって、
縮合型シリコーン樹脂 50 ~ 100 重量部と、
触媒 0.0001 ~ 2 重量部と、
セラミック形成フィラー 5 ~ 80 重量部と、
フラックス剤 0.01 ~ 50 重量部とを含む、ことを特徴とするセラミック化シリコーン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記縮合型シリコーン樹脂は、メチルシリコーン樹脂、メチルフェニルシリコーン樹脂又はフェニルシリコーン樹脂のうちの任意の 1 種、又は少なくとも 2 種の混合物である、ことを特徴とする請求項 1 に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記縮合型シリコーン樹脂は、 $R/Si = 1.0 \sim 1.7$ (モル比)、 $Ph/(Me + Ph) = 0 \sim 1.0$ (モル比) のメチルシリコーン樹脂、メチルフェニルシリコーン樹脂又はフェニルシリコーン樹脂であり、ただし、 Ph はフェニル基、 Me はメチル基、 R は有機官能基 $-CH_3$ 、 $-Ph$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-H$ 又は $-OH$ を示す、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物。

【請求項 4】

前記縮合型シリコーン樹脂は、 $R/Si = 1.2 \sim 1.7$ (モル比)、 $Ph/(Me + Ph) = 0.2 \sim 0.6$ (モル比) のメチルフェニルシリコーン樹脂である、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物。

20

【請求項 5】

前記触媒は、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸セリウム、カルボン酸亜鉛、カルボン酸錫、カルボン酸コバルト、カルボン酸鉄、カルボン酸セリウム、パーフルオロスルホン酸、塩化ホスホニトリル、アミン類、第四級アンモニウム塩基、オクタン酸亜鉛、イソオクタン酸亜鉛、チタネート又はグアニジン化合物のうちの任意の 1 種、又は少なくとも 2 種の組み合わせであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物。

【請求項 6】

前記セラミック形成フィラーは、雲母粉、珪灰石、又はカオリンのうちの任意の 1 種又は少なくとも 2 種の組み合わせであり、

30

前記フラックス剤は、ガラス添加剤、含ホウ素化合物、又は酸化亜鉛のうちの任意の 1 種、又は少なくとも 2 種の混合物、好ましくは、ガラス粉末、酸化亜鉛、酸化鉄又はホウ酸亜鉛のうちの任意の 1 種又は少なくとも 2 種の混合物である、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項 7】

前記セラミック化シリコーン樹脂組成物は、非セラミック形成フィラー、又は / 及び助剤をさらに含む、ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物。

40

【請求項 8】

前記非セラミック形成フィラーは、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素又は炭化ケイ素のうちの任意の 1 種、又は少なくとも 2 種の混合物であり、

前記非セラミック形成フィラーの含有量は 5 ~ 80 重量部である、ことを特徴とする請求項 7 に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物。

【請求項 9】

前記助剤は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤及び分散剤のうちの 1 種又は少なくとも 2 種の混合物であり、

前記助剤の含有量は 0.01 ~ 10 重量部である、ことを特徴とする請求項 7 に記載の

50

セラミック化シリコーン樹脂組成物。

【請求項 10】

縮合型シリコーン樹脂 50 ~ 100 重量部と、
触媒 0.0001 ~ 2 重量部と、
セラミック形成フィラー 5 ~ 80 重量部と、
フラックス剤 0.01 ~ 50 重量部と、
非セラミック形成フィラー 5 ~ 80 重量部と、
助剤 0.01 ~ 10 重量部とを含み、

前記セラミック形成フィラー、フラックス剤、及び非セラミック形成フィラーの平均粒子径は、独立して 10 μm 以下、好ましくは 5 μm 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物。

10

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物を溶剤に溶解、又は分散させて得る、ことを特徴とする樹脂接着液。

【請求項 12】

強化材及び含浸乾燥後に強化材に付着させた請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のセラミック化シリコーン樹脂組成物を含むプリプレグ。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のプリプレグを少なくとも一枚含む積層板。

【請求項 14】

少なくとも一枚の積層した請求項 12 に記載のプリプレグ及び積層したプリプレグの片側又は両側にラミネートした銅箔を含む銅張積層板。

20

【請求項 15】

請求項 13 に記載の積層板を少なくとも一枚含むプリント回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック化シリコーン樹脂組成物、並びにそれを用いたプリプレグ、積層板、及びプリント回路基板に関し、ノンハロゲン、低発煙性、低毒性、自己消火性、環境保全等の利点を有し、高耐熱、耐火、及び航空宇宙技術等の分野への将来性が期待でき、積層板、及び銅張積層板の難燃・耐火化に新しいアイデアと新方法を提供する。

30

【背景技術】

【0002】

現在、積層板に難燃性を付与するためには、臭素系難燃剤を用いた処方が使用されている。しかし、近年、環境問題がますます重視される中、ハロゲン化合物を用いていない樹脂組成物が切望されており、ハロゲン難燃剤の代わりとして、リン化合物の研究が進められているが、リン化合物は燃焼時にホスフィン等の有毒な化合物を生成する恐れがある。従って、ハロゲン・リン化合物を含まず、且つ非常に優れた難燃性を有する積層板の開発が強く望まれている。

【0003】

一般的な FR - 4 積層板、及び銅張積層板は、火に接触して燃焼する際に、難燃性と自己消火性を有するものの、長時間高温で燃焼すると、燃焼残留物の機械的強度が低下して、灰になり、製品の完全性を維持できず、さらに危険な二次災害を引き起こし、短絡を招く可能性があり、高耐火、高耐熱の分野には適用できない。

40

【0004】

セラミック化シリコーン樹脂積層板は、常温で一般的なシリコーン樹脂のような優れた特性を示すとともに、高温下で複雑なセラミック化構造に転化してセラミックの特性を持ち、堅い自己支持型セラミック化製品になり、一定の強度を有するとともに、所定の衝撃力に耐えられ、1000 以上の裸火で焼いても、積層板の完全性を保持できる。それにより、内部材料を外部の高温による反応から守り、優れた防火・難燃作用を果たし、火災

50

中でも電力や通信の遮断を防止できる。

【0005】

シリコーン樹脂は、高温下で燃焼する際に、粉末状のシリカを生成する。ケイ酸塩類耐火フィラー（雲母、珪灰石、カオリン等）を添加すると、シリコーン樹脂が分解して生じたシリカは、耐火フィラーと反応して、フィラーのエッジで「共融混合物」を形成する。さらにシリカ粒子とフィラー粒子の間で橋渡し作用を果たし、発火温度で硬化させ、冷却すると、凝集したセラミック化生成物を形成する。このようなセラミック体は、自己支持性を有し、一定の機械的衝撃や振動に耐えられ、熱保護材料、及び、透波、吸波を両立させた耐熱材料、又はその他の高温が要求される機能性積層板として使用できる。

【0006】

セラミック化シリコーン樹脂積層板は、優良な電気特性を有しており、耐熱衝撃性に優れ、ハロゲンを含まず、低発煙性、低毒性、自己消火性、環境に優しい等の利点を有している。難燃・耐火化に新しいアイデアと新方法を提供し、積層板の受動防火技術の研究を促進させ、防火、耐火の分野での将来性が期待できる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上に鑑み、本発明は、ハロゲン・リンを含まず、難燃性と自己消火性と高耐熱性を有するセラミック化シリコーン樹脂組成物、プリプレグ、及び積層板を提供することを目的とする。該積層板は、連続して燃焼した後に、一定の強度を有するとともに、一定の衝撃力に耐えられる、堅い自己支持型セラミック化生成物を生成し、火災中でも電力や通信の遮断を防止できる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成させるために、本発明は下記技術案を採用する。

【0009】

セラミック化シリコーン樹脂組成物であって、
縮合型シリコーン樹脂50～100重量部と、
触媒0.0001～2重量部と、
セラミック形成フィラー5～80重量部と、
フラックス剤0.01～50重量部とを含む、セラミック化シリコーン樹脂組成物。

【0010】

前記縮合型シリコーン樹脂の含有量は、たとえば53部、57部、61部、65部、69部、73部、77部、81部、85部、89部、93部、97部又は99部である。

【0011】

前記触媒の含有量は、たとえば0.0001部、0.0005部、0.001部、0.005部、0.01部、0.05部、0.1部、0.5部、0.9部、1.3部、1.7部、2.0部である。

【0012】

前記セラミック形成フィラーの含有量は、たとえば10部、15部、20部、25部、30部、35部、40部、45部、50部、55部、60部、65部、70部、75部又は80部である。

【0013】

前記フラックス剤の含有量は、0.01～50重量部、たとえば0.03部、0.1部、0.5部、1重量部、5重量部、9重量部、13重量部、17重量部、21重量部、25重量部、29重量部、33重量部、37重量部、41重量部、45重量部又は49重量部である。

【0014】

本発明において、前記フラックス剤（flux、fluxing agent）とは、ほかの物質の軟化温度、溶融温度、又は液化温度を低下させることが可能な物質を指す。

10

20

30

40

50

セラミック化シリコーン樹脂に使用されるセラミック形成フィラーは、融点が高く、それに対応して燃焼後のセラミック化温度も高い。「低温焼成」を実現し、つまり、低温でセラミック化を開始させ、所定の強度を有するセラミック体を製造し、セラミック化シリコーン樹脂の、防火機能を効果的に発揮させるための処方としてフラックス剤を添加する。

【0015】

本発明において、前記フラックス剤は、ガラス添加剤、含ホウ素化合物、又は酸化亜鉛のうちの任意の1種、又は少なくとも2種の混合物、好ましくはガラス粉末、酸化亜鉛、酸化鉄、又はホウ酸亜鉛のうちの任意の1種、又は少なくとも2種の混合物である。

【0016】

本発明において、前記ガラス添加剤は、セラミック化樹脂組成物のセラミック形成過程での諸特性を改善し、溶融及び成形を容易にし、且つ欠陥の発生をできるだけ減少させるために樹脂組成物に添加された1種、又は複数種の適切な原料であり、ガラス粉末等を含む。

10

【0017】

本発明において、前記セラミック形成フィラーは、結晶構造を有する層状ケイ酸塩類鉱物フィラーであり、高融点（高耐火度）と高焼結度を有するとともに、優良な電気絶縁特性を有するものであり、雲母、珪灰石、又はカオリン等のうちの任意の1種、又は少なくとも2種の組み合わせを含む。

【0018】

本発明は、縮合型シリコーン樹脂と、セラミック形成フィラーを配合することにより、高温で燃焼する際に、シリコーン樹脂が分解して生じたシリカが、セラミック形成フィラーと反応し、フィラーのエッジに「共融混合物」を形成し、シリカ粒子とフィラー粒子の間で橋渡し作用を果たし、発火温度で硬化させ、冷却すると、一定の強度を有し、且つ所定の衝撃力に耐えられる凝集した自己支持型セラミック化生成物を形成し、火災中でも電力や通信の遮断を防止できる。

20

【0019】

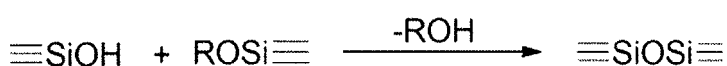
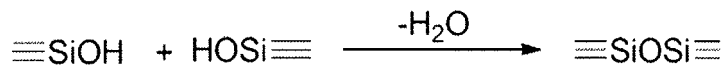
本発明において、前記縮合型シリコーン樹脂は、主に、メチルシリコーン樹脂、メチルフェニルシリコーン樹脂又はフェニルシリコーン樹脂のうちの任意の1種、又は少なくとも2種の混合物である。

【0020】

本発明において、前記縮合型シリコーン樹脂は、脱水縮合、脱アルコール縮合、又は脱水素縮合のうちの任意の1種であり、その反応構造は以下のとおりである。

30

【化1】



40

【0021】

本発明において、前記縮合型シリコーン樹脂は、 $R/Si = 1.0 \sim 1.7$ （モル比）（たとえば1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、又は1.7）、 $Ph/(Me + Ph) = 0 \sim 1.0$ （モル比）（たとえば0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9又は1.0）のメチル、又はメチルフェニルシリコーン樹脂であり、ここで、 Ph はフェニル基、 Me はメチル基、 R は有機官能基 - CH_3 、- Ph 、- OCH_3 、- OCH_2CH_3 又は - OH を示す。縮合型シリコーン樹脂では、 R/Si （モル比）が小さすぎ、 Ph/Si （モル比）が低すぎると、硬化後のシリコ

50

ーン樹脂の柔軟性が悪くなり、塗料フィルムが堅くなる。また、 R/Si （モル比）が大きすぎ、 Ph/Si （モル比）が高すぎると、積層板は硬度が低くなり、硬化速度が遅くなり、熱硬化性が悪くなる。よって前記縮合型シリコーン樹脂としては、 $R/Si = 1.2 \sim 1.7$ （モル比）、 $Ph/(Me + Ph) = 0.2 \sim 0.6$ （モル比）のメチルフェニルシリコーン樹脂が好ましい。

【0022】

本発明によれば、前記触媒は、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸セリウム、カルボン酸亜鉛、カルボン酸錫、カルボン酸コバルト、カルボン酸鉄、カルボン酸セリウム、パーフルオロスルホン酸、塩化ホスホニトリル、アミン類、第四級アンモニウム塩基、オクタン酸亜鉛、イソオクタン酸亜鉛、チタネート又はグアニジン化合物等のうちの任意の1種、又は少なくとも2種の組み合わせである。

10

【0023】

本発明において、前記セラミック化シリコーン樹脂組成物は、さらに非セラミック形成フィラー、又はノ及び助剤を含む。

【0024】

本発明において、前記助剤は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤又は分散剤のうちの任意の1種、又は少なくとも2種の組み合わせを含む。

【0025】

前記助剤の含有量は、0.01～10重量部、たとえば0.05重量部、0.1重量部、0.5重量部、1重量部、1.5重量部、2重量部、2.5重量部、3重量部、3.5重量部、4重量部、4.5重量部、5重量部、5.5重量部、6重量部、6.5重量部、7重量部、7.5重量部、8重量部、8.5重量部、9重量部又は9.5重量部である。

20

【0026】

本発明において、前記非セラミック形成フィラーとは、本発明に係るセラミック形成フィラー以外のフィラーを意味する。

【0027】

本発明において、前記非セラミック形成フィラーは、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、又は炭化ケイ素のうちの任意の1種、又は少なくとも2種の混合物を含む。

30

【0028】

本発明において、前記非セラミック形成フィラーの含有量は5～80重量部、たとえば10重量部、15重量部、20重量部、25重量部、30重量部、35重量部、40重量部、45重量部、50重量部、55重量部、60重量部、65重量部、70重量部又は75重量部である。

【0029】

例示的なセラミック化シリコーン樹脂組成物において、
縮合型シリコーン樹脂50～100重量部と、
触媒0.0001～2重量部と、
セラミック形成フィラー5～80重量部と、
フラックス剤0.01～50重量部と、
非セラミック形成フィラー5～80重量部と、
助剤0.01～10重量部とを含む。

40

【0030】

本発明によれば、前記セラミック形成フィラー、フラックス剤、及び非セラミック形成フィラーの平均粒子径は、特に限定されていないが、独立して好ましくは10 μ m以下、より好ましくは5 μ m以下であり、さらに、各フィラーは単独で1種を使用しても、2種以上を使用しても良い。また粒子径分布などの平均粒子径が異なる組成物を適宜組み合わせてもよい。

【0031】

50

本発明の前記「含む」とは、前記成分以外の、前記セラミック化シリコーン樹脂組成物に様々な特性を付与するほかの成分を意味する。また、本発明の前記「含む」は、「は...である」又は「...からなる」に置換してもよい。

【0032】

たとえば、前記セラミック化シリコーン樹脂組成物は、さらに各種添加剤を含有してもよく、具体例として、難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、又は潤滑剤等が挙げられる。これら各種添加剤は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0033】

本発明の第二目的は、前記セラミック化シリコーン樹脂組成物を溶剤に溶解、又は分散させて得る樹脂接着液を提供することである。

10

【0034】

本発明に係る溶剤として、特に限定されないが、具体例としては、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール-メチルエーテル、カルピトール、ブチルカルピトール等のエーテル類；アセトン、ブタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；エトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素含有溶剤が挙げられる。上記溶剤は、単独使用しても、2種以上を混合して使用してもよく、好ましくは、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類の溶剤と、アセトン、ブタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類の溶剤を混合して使用するのが良い。前記溶剤の使用量について、当業者は経験に応じて選択することができ、得た樹脂接着液の固形分を50~70%にすればよい。

20

【0035】

本発明の第三目的は、強化材及び含浸乾燥後に、強化材に付着させた前記セラミック化シリコーン樹脂組成物を含むプリプレグを提供することである。

【0036】

例示的なプリプレグの調製方法は、

前記セラミック化シリコーン樹脂組成物100重量部に対し、トルエン又はキシレン等の有機溶剤を加え、固形分50~70%（重量比率）の樹脂接着液を製造し、強化材、例えばガラス繊維布に該樹脂接着液を浸漬させた後、120~190℃で2~15分間ベーキングして調製することである。

30

【0037】

本発明の第四目的は、前記プリプレグを、少なくとも一枚含む積層板を提供することである。

【0038】

本発明の第五目的は、少なくとも一枚の積層した前記プリプレグ、及び積層したプリプレグの片側、又は両側にラミネートした銅箔を含む銅張積層板を提供することである。

【発明の効果】

40

【0039】

従来技術に比べ、本発明は下記の有益な効果を有する。

(1)本発明で得たセラミック化シリコーン樹脂積層板は、連続して燃焼する際に堅い構造を有し、一定の強度を有するとともに、所定の衝撃力に耐えられ、連続して裸火で焼いても積層板の完全性を維持できる。

(2)本発明で得たセラミック化シリコーン樹脂積層板は、極めて優れた耐熱性を有し、1%分解温度が548.7℃以上と高く、高出力モータ用の耐高温・電気絶縁性材料として使用できるだけでなく、航空宇宙用航空機の耐高温構造材料としても使用でき、応用の将来性が期待できる。

(3)本発明のセラミック化シリコーン樹脂組成物は、ノンハロゲン、低排煙性、低毒

50

性、自己消火性、及び環境保全等の利点を有し、積層板及び銅張積層板の難燃・耐火化に新しいアイデアと新方法を提供する。

(4) 本発明の調製過程に用いる全てのプロセス、及び装置は、一般的なFR-4汎用型であり、従来の生産装置を用いて本発明を実施でき、製品の産業化に役立つ。

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、実施形態によって本発明の技術案を更に説明する。

【0041】

実施例1

【0042】

R/Si = 1.1 (モル比)、Ph / (Ph + Me) = 0 (モル比) のメチルシリコーン樹脂100.0部を秤量し、トルエン溶剤120.0部に溶解し、攪拌し完全に溶解した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、雲母粉20.0部、カオリン35.0部、珪灰石35.0部、酸化亜鉛15.0部、ガラス粉末25.3部、イソオクタン酸亜鉛0.0001部、アルミナ10.0部、シランカップリング剤として、 γ -(2,3-グリシドキシ)プロピルトリメトキシシラン(米国のダウコーニング社製)8.9部を加え、攪拌し均一に混合して接着液を得た。平坦且つ滑らかで、厚さ0.1mmのE-ガラス繊維布に、上記接着液を均一に塗布し、オープンにおいて170℃で5minベークしてプリプレグを得た。8枚の上記プリプレグを積層し、上下に35 μ mの銅箔を被覆し、真空ホットプレスに入れ、圧力3MPaと温度220℃の条件下で3hプレスして積層板を得た。

10

20

【0043】

該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効果がUL V-0級で、且つ1%熱減量温度が548.7℃と高く、極めて優れた耐熱性を有する。両面銅張積層板を、200mm \times 200mmの寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコーン樹脂積層板を得て、積層板を裸火(800~1100℃)で0.5h焼いた後のセラミック形成効果は明白で、積層板は堅く、顕著な孔もなかった。

【0044】

実施例2

【0045】

R/Si = 1.4 (モル比)、Ph / (Ph + Me) = 0.5 (モル比) のメチルフェニルシリコーン樹脂80.0部を秤量し、トルエン溶剤65.0部に溶解し、攪拌し完全に溶解した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、カオリン40.4部、ホウ酸亜鉛25.7部、シリコーン樹脂微粉23.0部、コバルトアセチルアセトネート0.08部、シランカップリング剤として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランカップリング剤1.5部(湖北武大有機硅新材料股 ぶん 有限公司製)を加え、均一に攪拌し接着液を得た。

30

【0046】

該樹脂接着液を使用する以外は、実施例1と同様に操作し、プリプレグと、厚さ1.0mmの両面銅張積層板を得た。

【0047】

該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効果がUL V-0級で、且つ1%熱減量温度が611.8℃と高く、極めて優れた耐熱性を有する。両面銅張積層板を、200mm \times 200mmの寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコーン樹脂積層板を得て、積層板を裸火(800~1100℃)で0.5h焼いたところ、セラミック形成効果は明白で、積層板は堅く、顕著な孔もなかった。

40

【0048】

実施例3

【0049】

R/Si = 1.7 (モル比)、Ph / (Ph + Me) = 1.0 (モル比) のフェニルシリコーン樹脂50.0部を秤量し、トルエン溶剤80.0部に溶解し、攪拌し完全に溶解

50

した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、珪灰石 7.0 部、ガラス粉末 0.05 部、チタネート 1.5 部、シランカップリング剤として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.7 部（湖北武大有機硅新材料股 份 有 限 公 司 製）を加え、均一に攪拌し接着液を得た。

【0050】

該樹脂接着液を使用する以外は、実施例 1 と同様に操作し、プリプレグと、厚さ 1.0 mm の両面銅張積層板を得た。

【0051】

該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効果が UL V - 0 級、1% 熱減量温度が 581.9 と高く、極めて優れた耐熱性を有する。両面銅張積層板を、200 mm x 200 mm の寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコーン樹脂積層板を得て、積層板を裸火（800 ~ 1100）で 0.5 h 焼いたところ、セラミック形成効果は明白で高く、積層板は堅く、顕著な孔もなかった。

10

【0052】

実施例 4

【0053】

R / Si = 1.1（モル比）、Ph / (Ph + Me) = 0（モル比）のメチルシリコーン樹脂 40.0 部と R / Si = 1.7（モル比）、Ph / (Ph + Me) = 0.9（モル比）のメチルフェニルシリコーン樹脂 40 部を秤量し、トルエン溶剤 65.0 部に溶解し、攪拌して完全に溶解した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、カオリン 40.4 部、ホウ酸亜鉛 25.7 部、珪灰石 15.0 部、シリコーン樹脂微粉 23.0 部、コバルトアセチルアセトネート 0.08 部、シランカップリング剤として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランカップリング剤 1.5 部（湖北武大有機硅新材料股 份 有 限 公 司 製）を加え、均一に攪拌し接着液を得た。

20

【0054】

該樹脂接着液を使用する以外は、実施例 1 と同様に操作し、プリプレグと厚さ 1.0 mm の両面銅張積層板を得た。

【0055】

該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効果が UL V - 0 級で、且つ 1% 熱減量温度が 567.3 と高く、極めて優れた耐熱性を有する。両面銅張積層板を 200 mm x 200 mm の寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコーン樹脂積層板を得て、積層板を裸火（800 ~ 1100）で 0.5 h 焼いたところ、セラミック形成効果は明白で、積層板は堅く、顕著な孔もなかった。

30

【0056】

比較例 1

【0057】

メチルビニルシリコーン樹脂 100.0 部（ビニル質量百分率 5.0%）、ヘキシノール 0.003 部を秤量し、トルエン溶剤 120.0 部に溶解し、攪拌し完全に溶解した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、水素含有シリコーンオイル（水素含有量 1.2 質量%）13.2 部、白金 - メチルビニル錯体 0.001 部、雲母粉 20.0 部、カオリン 35.0 部、珪灰石 35.0 部、酸化亜鉛 15.0 部、ガラス粉末 25.3 部、アルミナ 10.0 部、シランカップリング剤として、 γ -(2,3-グリシドキシ)プロピルトリメトキシシラン（米国のダウコーニング社製）8.9 部を加え、攪拌し均一に混合して接着液を得た。

40

【0058】

該樹脂接着液を使用する以外は、実施例 1 と同様に操作し、プリプレグと厚さ 1.0 mm の両面銅張積層板を得た。

【0059】

該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効果が UL V - 1 級で、1% 熱減量温度が 296 であり、縮合型シリコーン樹脂に比べて耐熱性が悪い。両面銅張

50

積層板を200mm×200mmの寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコーン樹脂積層板を得て、積層板を裸火(800~1100)で0.5h焼いたところ、焼け焦げ、セラミック形成効果も低かった。

【0060】

比較例2

【0061】

R/Si = 1.1 (モル比)、Ph / (Ph + Me) = 0 (モル比)のメチルシリコーン樹脂100.0部を秤量し、トルエン溶剤120.0部に溶解し、攪拌し完全に溶解した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、雲母粉50.0部、カオリン35.0部、珪灰石35.0部、酸化亜鉛15.0部、ガラス粉末25.3部、珪灰石8.0部、イソオクタ酸亜鉛0.0001部、アルミナ10.0部、シランカップリング剤として、(2,3-グリシドキシ)プロピルトリメトキシシランZ-6040(米国のダウコーニング社製)8.9部を加え、攪拌し均一に混合して接着液を得た。

10

【0062】

該樹脂接着液を使用する以外は、実施例1と同様に操作し、プリプレグと厚さ1.0mmの両面銅張積層板を得た。

【0063】

該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効果がUL V-0級で、1%熱減量温度が581.4であり、耐熱性に優れている。両面銅張積層板を、200mm×200mmの寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコーン樹脂積層板を得て、積層板を裸火(800~1100)で0.5h焼いたところ、粉末状になり、セラミックが形成できなかった。

20

【0064】

比較例3

【0065】

R/Si = 1.7 (モル比)、Ph / (Ph + Me) = 1.0 (モル比)のフェニルシリコーン樹脂50.0部を秤量し、トルエン溶剤80.0部に溶解し、攪拌し、完全に溶解した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、珪灰石7.0部、ガラス粉末0.005部、チタネート1.5部、シランカップリング剤として、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.7部(湖北武大有機硅新材料股ふん有限公司製)を加え、均一に攪拌し接着液を得た。

30

【0066】

該樹脂接着液を使用する以外は、実施例1と同様に操作し、プリプレグと、厚さ1.0mmの両面銅張積層板を得た。該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効果がUL V-0級で、1%熱減量温度が564.7であり、耐熱性が高い。両面銅張積層板を200mm×200mmの寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコーン樹脂積層板を得て、積層板を裸火(800~1100)で0.5h焼いたところ、セラミック形成は可能であったが、焼いた積層板には大量のマイクロポラスが発生し、セラミック形成効果が劣った。

【0067】

比較例4

【0068】

R/Si = 1.7 (モル比)、Ph / (Ph + Me) = 1.0 (モル比)のフェニルシリコーン樹脂50.0部を秤量して、トルエン溶剤80.0部に溶解し、攪拌し完全に溶解した。シリコーン樹脂が完全に溶解した後、チタネート1.5部、シランカップリング剤として、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.7部(湖北武大有機硅新材料股ふん有限公司製)を加え、均一に攪拌し接着液を得た。

40

【0069】

該樹脂接着液を使用する以外は、実施例1と同様に操作し、プリプレグと厚さ1.0mmの両面銅張積層板を得た。該セラミック化シリコーン樹脂のガラス布積層板は、難燃効

50

果がUL V-0級で、1%熱減量温度が547.4であり、耐熱性に優れている。両面銅張積層板を、200mm×200mmの寸法に切断してエッチング処理を行い、シリコン樹脂積層板を得て、積層板を裸火(800~1100)で0.5h焼いたところ、粉末状になり、セラミックが形成できなかった。

【0070】

本発明は、上記実施例によって本発明の詳細な方法を説明したが、本発明は上記詳細な方法に限定されるわけではなく、つまり、本発明は上記詳細な方法によってしか実施できないものではないことを、出願人はここに声明する。当業者であれば、本発明に対する任意の改良、本発明の製品の各原料における同等置換や補助成分の添加、具体的な形態の選択等が、本発明の保護範囲と開示範囲に属することを認識しているはずであると理解する

【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2015/080473
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 83/04 (2006.01) i; C08K 13/02 (2006.01) i; C08K 3/34 (2006.01) i; B32B 15/08 (2006.01) i 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)		
C08L83; C08K3; C08K13; B32B15		
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)		
WPI, CPRS, CNKI: zinc oxide, zinc borate, +SILICONE RESIN?, POLYSILOXANE, MICA, WOLLASTONITE, KAOLIN, R w Si, RATIO, RATE, ZINC, GLASS, CATALY+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP S62201242 A (SHINKO KAGAKU KOGYO KK), 04 September 1987 (04.09.1987), claims	1-15
A	CN 102925055 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORPORATION), 13 February 2013 (13.02.2013), claims	1-15
A	CN 102585696 A (JIANGSU UNIVERSITY), 18 July 2012 (18.07.2012), claims	1-15
A	US 3792012 A (CANADIAN GENERAL ELECTRIC CO), 12 February 1974 (12.02.1974), the whole document	1-15
A	JP S544080 B (DOW CORNING KK), 01 March 1979 (01.03.1979), the whole document	1-15
A	JP 2000308848 A (OKITUMO KK), 07 November 2000 (07.11.2000), the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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	"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 29 September 2015 (29.09.2015)		Date of mailing of the international search report 10 October 2015 (10.10.2015)
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 TANG, Shaohua Telephone No.: (86-10) 62084439

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/080473

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP S62201242 A	04 September 1987	None	
CN 102925055 A	13 February 2013	None	
CN 102585696 A	18 July 2012	None	
US 3792012 A	12 February 1974	None	
JP S544080 B	01 March 1979	None	
JP 2000308848 A	07 November 2000	None	

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2015/080473
A. 主题的分类 C08L 83/04(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i 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) C08L83; C08K3; C08K13; B32B15 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)) WPI, CFRS, CNKI 硅树脂, 聚硅氧烷, 云母, 硅灰石, 高岭土, 玻璃, 氧化锌, 硼酸锌, 催化剂, +SILICONE RESIN?, POLYSILOXANE, MICA, WOLLASTONITE, KAOLIN, R w Si, RATIO, RATE, ZINC, GLASS, CATALY+		
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
A	JP S62201242 A (SHINKO KAGAKU KOGYO KK) 1987年 9月 4日 (1987-09-04) 权利要求书	1-15
A	CN 102925055 A (中国海洋石油总公司) 2013年 2月 13日 (2013-02-13) 权利要求书	1-15
A	CN 102585696 A (江苏大学) 2012年 7月 18日 (2012-07-18) 权利要求书	1-15
A	US 3792012 A (CANADIAN GENERAL ELECTRIC CO) 1974年 2月 12日 (1974-02-12) 全文	1-15
A	JP S544080 B (DOW CORNING KK) 1979年 3月 1日 (1979-03-01) 全文	1-15
A	JP 2000308848 A (OKITUMO KK) 2000年 11月 7日 (2000-11-07) 全文	1-15
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 2015年 9月 29日		国际检索报告邮寄日期 2015年 10月 10日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		受权官员 唐少华 电话号码 (86-10)62084439

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/080473

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
JP	S62201242	A	1987年 9月 4日	无	
CN	102925055	A	2013年 2月 13日	无	
CN	102585696	A	2012年 7月 18日	无	
US	3792012	A	1974年 2月 12日	无	
JP	5544080	B	1979年 3月 1日	无	
JP	2000308848	A	2000年 11月 7日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/17 (2006.01)			C 0 8 K 5/17			
C 0 8 K 3/36 (2006.01)			C 0 8 K 3/36			
C 0 8 K 3/22 (2006.01)			C 0 8 K 3/22			
C 0 8 K 3/28 (2006.01)			C 0 8 K 3/28			
C 0 8 K 3/34 (2006.01)			C 0 8 K 3/34			
C 0 8 K 3/40 (2006.01)			C 0 8 K 3/40			
C 0 8 K 5/54 (2006.01)			C 0 8 K 5/54			
C 0 8 K 5/057 (2006.01)			C 0 8 K 5/057			
H 0 5 K 1/03 (2006.01)			H 0 5 K 1/03	6 1 0 H		
			H 0 5 K 1/03	6 1 0 T		
			H 0 5 K 1/03	6 3 0 H		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 唐 国坊

中華人民共和国廣東省東莞市松山湖高新技術産業開發区工業西路5号

Fターム(参考) 4J002 CP051 CP052 CP061 CP062 DE109 DE149 DJ017 DJ036 DJ059 DK007
DL008 EC079 EG049 EX019 EX039 GF00 GQ00