(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-17308
(P2004-17308A)
(43)公開日　平成16年1月22日(2004.1.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
B32B 15/08	B32B 15/08	J	4F100
B29C 43/18	B32B 15/08	U	4F204
B29C 43/20	B29C 43/18		
// B29K 61:04	B29C 43/20		
B29K 105:06	B29K 61:04		

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 6 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-171513(P2002-171513)
(22)出願日　平成14年6月12日(2002.6.12)

(71)出願人　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(72)発明者　坂井　和永
茨城県下館市大字小川１５００番地　日立化成工業株式会社下館事業所内
(72)発明者　奈良部　嘉行
茨城県下館市大字小川１５００番地　日立化成工業株式会社下館事業所内
(72)発明者　佐藤　美紀
茨城県下館市大字小川１５００番地　日立化成工業株式会社下館事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】乾性油変性フェノール樹脂を用いたフェノール樹脂銅張積層板の製造方法

(57)【要約】
【課題】耐熱性，耐湿性，打抜加工性及び臭気性に優れた紙基材銅張積層板を提供する。
【解決手段】紙基材に乾性油変性フェノール樹脂ワニスを含浸し，加熱乾燥させプリプレグを作製し，これを複数枚重ね，その片面若しくは両面に接着剤付き銅はくを重ね併せ，加熱加圧成形して成る銅張積層板の製造方法において，エポキシ樹脂を５～３０部配合してなる乾性油変性フェノール樹脂で，かつ乾性油を変性する初期反応時の乾性油とフェノールの反応率（投入したフェノール量に対する，反応したフェノール量の割合）を２０～６０％にした後，ホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることを特徴とする銅張積層板の製造方法を得る。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
紙基材に乾性油変性フェノール樹脂ワニスを含浸し，加熱乾燥させプリプレグを作製し，これを複数枚重ね，その片面若しくは両面に接着剤付き銅はくを重ね併せ，加熱加圧成形して成る銅張積層板の製造方法において，エポキシ樹脂を５～３０部を配合してなる乾性油変性フェノール樹脂を用いることを特徴とする銅張積層板の製造方法。
【請求項２】
請求項１記載の乾性油変性フェノール樹脂が，乾性油を変性する初期反応時の乾性油とフェノールの反応率（投入したフェノール量に対する，反応したフェノール量の割合）を２０～６０％にした後，ホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることを特徴とする銅張積層板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は，耐熱性，耐湿性，打抜加工性及び臭気性に優れるフェノール樹脂積層板の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
紙基材フェノール樹脂積層板は，加工性が良いため，打抜加工が多用されている。フェノール類とホルムアルデヒドだけで合成されたフェノール樹脂は，硬く，可塑性が無く，現在の積層板に要求されている打抜加工性が得られない。そのために，低弾性率の紙基材を使用する。このほか，フェノール樹脂自体に可塑性を付与するようにしている。フェノール樹脂に可塑性を付与する手段としては，乾性油でフェノール樹脂を変性する手法が広く採用されている。
また，基材としては，クラフト紙，リンター紙等の紙を用いる。紙基材に水溶性メラミン樹脂，または水溶性フェノール樹脂を含浸した後，乾性油変性フェノール樹脂を含浸して難燃性，耐湿性などを向上させる方法も知られている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら，乾性油変性フェノール樹脂において，乾性油で変性した際，フェノールとの反応率が低いと，その樹脂を用いたワニスは架橋密度が低く，耐熱性，耐湿性，打抜加工性が劣り，また未反応のフェノール等の低分子物による臭気性が強いという問題があった。また，紙基材を水溶性メラミン樹脂で処理すると，難燃性が向上するが，耐湿性が劣る。また，紙基材を水溶性フェノール樹脂で処理すると，耐熱性，耐湿性は向上するが，難燃性，打抜加工性が劣り，諸特性をバランスよくとるのが困難であった。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明は次のもに関する。
（１）　紙基材に乾性油変性フェノール樹脂ワニスを含浸し，加熱乾燥させプリプレグを作製し，これを複数枚重ね，その片面若しくは両面に接着剤付き銅はくを重ね併せ，加熱加圧成形して成る銅張積層板の製造方法において，エポキシ樹脂を５～３０部を配合してなる乾性油変性フェノール樹脂を用いることを特徴とする銅張積層板の製造方法。
（２）　上記（１）記載の乾性油変性フェノール樹脂が，乾性油を変性する初期反応時の乾性油とフェノールの反応率（投入したフェノール量に対する，反応したフェノール量の割合）を２０～６０％にした後，ホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることを特徴とする銅張積層板の製造方法。
【０００５】
【発明の実施の形態】
本発明は，乾性油変性フェノール樹脂において，エポキシ樹脂を５～３０部配合し，未反応のフェノール類等を少なくすることにより臭気性を低下させ，かつ乾性油を変性する初

期反応時の乾性油とフェノールの反応率（投入したフェノール量に対する，反応したフェノール量の割合）を２０～６０％にした後，ホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることで，架橋密度をあげ，耐熱性，耐湿性他を改善することをを特徴とする銅張積層板の製造方法である。
紙基材に，予めメラミン樹脂で変性した水溶性フェノール樹脂を含浸乾燥させた後，更に前記乾性油変性フェノール樹脂にメラミン樹脂で変性した水溶性フェノール樹脂を配合したワニスを含浸乾燥させても良い。
乾性油変性フェノール樹脂に配合するエポキシ樹脂は５～３０部とするのが好ましく，５部以下では効果が不十分であり，３０部以上では耐熱性が低下する。

【０００６】

乾性油変性フェノール樹脂において，乾性油を変性する初期反応時の乾性油とフェノールの反応率（投入したフェノール量に対する，反応したフェノール量の割合）を２０～６０％とするのが良く，好ましくは３０～５０％が良い。乾性油とフェノールの反応率が２０％未満では，架橋密度が低く，耐熱性，耐湿性，打抜加工性が劣る。反応率が６０％を超えるもの得ることは通常の反応では難しく，増粘したり，ワニスのライフ等で管理が困難を極める。また，紙への含浸性も低下し，積層板用フェノール樹脂として適さない。
銅張積層板は，基材としてクラフト紙，リンター紙等の紙を，また，乾性油変性フェノール樹脂の乾性油としては，桐油，脱水ヒマシ油，アマニ油，オイチシカ油等が使用される。銅はくは，通常接着剤付き銅はくを用いる。フェノール樹脂用フェノールとしては，フェノール，メタクレゾール，パラクレゾール，オルソクレゾール，イソプロピルフェノール，パラターシャリブチルフェノール，パライソプロペニルフェノールオリゴマー，ノニルフェノール，ビスフェノールＡ等を用いている。

【０００７】

用いるエポキシ樹脂としては，特に制限はなく，通常積層板用として用いているエポキシ樹脂を用いる。このようなエポキシ樹脂として，例えばビスフェノールＡ型エポキシ樹脂，ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂，ノボラック型エポキシ樹脂，臭素化エポキシ樹脂などが挙げられ，これらは単独もしくは２種類以上組合せて用いることができる。
また，リン酸エステルのようなリン系化合物，ブロム化フェノールやブロム化エポキシ化合物のようなブロム系化合物，メラミン化合物やトリアジン化合物のような窒素系化合物又は三酸化アンチモンのような無機化合物を単独または混合して熱硬化性樹脂に添加して難燃化している。そして，下塗り樹脂として水溶性フェノール樹脂あるいはメラミン樹脂で処理した紙基材を用いることが好ましい。

【０００８】

【実施例】

（実施例１）

水溶性フェノール樹脂を付着樹脂分が１６～２４％になるように含浸乾燥し，更に桐油変性率が３５％であるフェノール樹脂を樹脂付着量４８～６０％になるように含浸乾燥し，所定の性能をもったプリプレグを得た。その際の桐油変性フェノール樹脂の桐油とフェノールの反応率を２０％とし，またエポキシ樹脂（ＤＥＲ３３１，ダウ・ケミカル日本（株）製）を２０部配合した。
このプリプレグ８枚と接着剤付き銅はく２枚を重ね合わせ，１７０℃，１０ＭＰａで加熱加圧して１．６ｍｍの両面銅張積層板を得た。

【０００９】

（実施例２）

実施例１において，使用する桐油変性フェノール樹脂の反応率を４０％とした以外，他は実施例１と全く同様条件にて銅張積層板を得た。

【００１０】

（実施例３）

実施例１において，使用する桐油変性フェノール樹脂の反応率を６０％とした以外，他は実施例１と全く同様条件にて銅張積層板を得た。

同様条件にて銅張積層板を得た。

【００１１】

（比較例１）

実施例１において，使用する桐油変性フェノール樹脂の反応率を１０％とした以外，他は実施例１と全く同様条件にて銅張積層板を得た。

【００１２】

（比較例２）

実施例１において，使用する桐油変性フェノール樹脂の反応率を４０％とし，またエポキシ樹脂（ＤＥＲ３３１）を３部配合した以外，他は実施例１と全く同様条件にて銅張積層板を得た。

【００１３】

（比較例３）

実施例１において，使用する桐油変性フェノール樹脂の反応率を４０％とし，またエポキシ樹脂（ＤＥＲ３３１）を４０部配合した以外，他は実施例１と全く同様条件にて銅張積層板を得た。

【００１４】

（比較例４）

実施例１において，使用する桐油変性フェノール樹脂の反応率を１０％とした以外，他は実施例１と全く同様条件にて銅張積層板を得た。

得られた積層板の打抜加工性，耐熱性，耐湿性試験を行った。その結果を表１に示す。

【００１５】

【表１】

試験結果

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
打抜加工性	はくり	○	○	○	△	○	○	×
	目白	○	○	○	△	○	△	×
	クラック	○	○	○	△	○	○	×
はんだ耐熱性（秒）		30	37	32	25	32	20	10
絶縁抵抗（Ω）		9.8E+10	5.5E+11	3.2E+11	9.5E+10	3.2E+10	7.5E+10	5.2E+09
臭気性		550	500	480	600	800	450	900

打抜加工性：8Oトンプレスにより，穴間ﾋﾟｯﾁ1.78mm,穴径0.7mmで穴あけした時の，ST40℃でのはくり，目白，クラックの有無を評価する。
尚，表1において打抜加工性の評価記号は，
○：良好，△：やや悪い，×：不良
を示す。
はんだ耐熱性（JIS C 6481）：260℃に加熱されたはんだ槽に試験片を浮かべ，ふくれを生ずるまでの時間を測定した。
絶縁抵抗（JIS C 6481）：C-96/60/90処理後のJIS方2極間の絶縁抵抗値を測定した。
臭気性：臭気センサーにて測定した。

【００１６】
【発明の効果】
表１に示すように，本発明の製造方法により得られた紙基材銅張積層板は，耐熱性，耐湿性，打抜加工性及び臭気性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	ＦＩ	テーマコード（参考）
Ｂ２９Ｌ 31:34	Ｂ２９Ｋ 105:06 Ｂ２９Ｌ 31:34	

Ｆターム(参考) 4F100 AB17A AB17E AB33A AB33E AK33C AK53C AL05C AL06C BA03 BA05
BA07 BA10A BA10C CA16C CB00B CB00D EJ172 EJ421 EJ422 EJ82C
EJ861 JB06 JJ03 JL01
4F204 AA37 AD03 AD06 AG01 AG03 AH36 FB01 FF01 FF05