

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96120163

C08G59/58 (2006.01)

※申請日期：96 年 06 月 05 日

C08L 63/00 (2006.01)

※IPC分類：C08J 5/24 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑的製造方法及熱硬化性樹脂組成物，預浸體及層合板

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日商·日立化成股份有限公司

(英) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.

代表人：(中) 田中一行

(英) TANAKA, KAZUYUKI

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內一丁目 9 番 2 號

(英) 9-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo Japan

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 土川信次

(英) TSUCHIKAWA, SHINJI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 秋山雅則

(英) AKIYAMA, MASANORI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 村井曜

(英) MURAI, HIKARI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

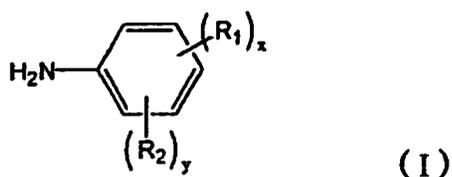
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/06/06 ; 2006-157168 有主張優先權
2. 日本 ; 2006/10/03 ; 2006-271950 有主張優先權

五、中文發明摘要

本發明係提供一種具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑的製造方法，該製造方法係使(a)一分子中至少具有 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與(b)以下述一般式 (I) 所示之具有酸性取代基之胺化合物，在有機溶劑中進行反應，以及提供一種熱硬化性樹脂組成物，該組成物中含 (A) 藉由該方法所製造之硬化劑及 (B) 與該硬化劑共同硬化之化合物，該硬化物之玻璃轉移溫度為 200°C 以上，以及提供使用該熱硬化性樹脂組成物而成之預浸體及層合板。藉由本發明之方法製造之硬化劑，對有機溶劑之溶解性佳，可提供一種熱硬化性樹脂組成物，其金屬箔接著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性、低介電特性、低介電損耗角正切性之全部方面皆優異，並且可得到具有對於電子機器用印刷配線板等有用的優異性能之預浸體及層合板。

【化1】



六、英文發明摘要

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑（以下亦稱硬化劑）的製造方法及熱硬化性樹脂組成物、預浸體及層合板，詳細係關於該硬化劑之製造方法及使用以該法得到之硬化劑之熱硬化性樹脂組成物、預浸體及層合板，該硬化劑對有機溶劑之溶解性受到改善，該熱硬化性樹脂組成物是利用於電子機器用印刷配線板，且在銅箔接著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性、介電特性（介電常數、介電損耗角正切）之全部方面皆均衡。

【先前技術】

熱硬化性樹脂，因熱硬化性樹脂之特有交聯構造展現高耐熱性及尺寸安定性，廣用於電子零件等要求高度信賴性之領域，特別於貼銅層合板及層間絕緣材料中，近年來要求高密度化，為形成微細配線，要求高銅箔接著性、藉由鑽頭或穿孔機開孔等加工時之加工性。又，因近年來環保問題，要求搭配無鉛焊料之電子零件及無鹵之難燃性，因此需求比以往之者有更高之耐熱性及難燃性。進一步，為提升製品安全性及作業環境，期望有僅以低毒性成分所構成、不產生毒性氣體等之熱硬化性樹脂組成物。

熱硬化性樹脂之雙馬來醯亞胺化合物，係為低介電特性、難燃性、耐熱性優之樹脂，但公知之雙馬來醯亞胺化

合物，因不具有與環氧樹脂之硬化反應性，於環氧硬化系之熱硬化性樹脂直接使用時，耐熱性不足。

因此，揭示了使用將雙馬來醯亞胺化合物與胺基苯酚之加成物藉由加熱混練製造用作於環氧硬化系之熱硬化性樹脂組成物中之硬化劑的方法（專利文獻 1、2）。然而，此專利文獻 1、2 之方法，雙馬來醯亞胺化合物與胺基苯酚之加成物回收率低，將含此之熱硬化性樹脂組成物用作貼銅層合板及層間絕緣材料時，耐熱性及加工性不足。

又，已知使用三聚氰胺樹脂及鳥糞胺化合物之熱硬化性樹脂組成物（專利文獻 3、4、5、6、7）。

然而，熱硬化性樹脂之三聚氰胺樹脂及鳥糞胺化合物，雖然係接著性、難燃性、耐熱性優之樹脂，但對有機溶劑之溶解性不足，如不多量使用毒性高之 N,N-二甲基甲醯胺等之含 N 原子之有機溶劑，則有製作熱硬化性樹脂組成物困難，保存安定性不足等問題。

另外，使用此等之熱硬化性樹脂組成物之貼銅層合板及層間絕緣材料，於製造電子零件等時，有污染鍍金液等各種藥劑之問題。

使用將此三聚氰胺樹脂及鳥糞胺化合物用甲醛等之醛類使其縮合之熱硬化性樹脂之熱硬化性樹脂組成物，雖然對有機溶劑溶解性有改善，但是因熱分解溫度低，會產生毒性分解氣體，惡化作業環境，對近年來所要求之無鉛焊料之耐熱性及貼銅耐熱性不足。又，於微細之加工處理。

配線形成中，銅箔接著性、可撓性、韌性不足，電路圖案發生斷線或剝離、經鑽頭或穿孔機開孔等之加工時，會產生裂縫等不期望之情況。

又，也揭示有脛甲基化烏糞胺樹脂（專利文獻 8），但此亦與上述具有相同之耐熱性、接著性、加工性等問題。

另外，也揭示有使用雙馬來醯亞胺化合物及胺基安息香酸之加成物之熱硬化性樹脂組成物（專利文獻 9），但該樹脂組成物之硬化物之熱分解溫度低，對於近年來所要求之無鉛焊料之耐熱性及貼銅耐熱性不足。又，該樹脂組成物有對有機溶劑溶解性低、加工性等之問題。

專利文獻 1：特公昭 63-034899 號公報

專利文獻 2：特開平 06-032969 號公報

專利文獻 3：特公昭 62-046584 號公報

專利文獻 4：特開平 10-067942 號公報

專利文獻 5：特開 2001-011672 號公報

專利文獻 6：特開平 02-258820 號公報

專利文獻 7：特開平 03-145476 號公報

專利文獻 8：特公昭 62-061051 號公報

專利文獻 9：特公平 06-008342 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明之目的，係有鑑於現況，提供一種硬化劑之製

造方法以及熱硬化性樹脂組成物、預浸體及層合板，該硬化劑對有機溶劑之溶解性受到改善，該熱硬化性樹脂組成物是利用於電子機器用印刷配線板，且在銅箔接著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性、介電特性（介電常數、介電損耗角正切）之全部方面皆均衡。

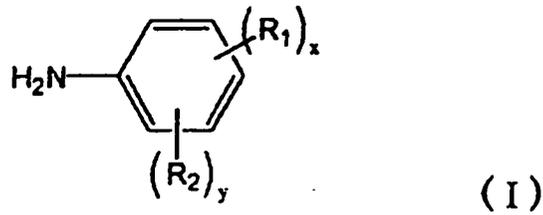
[解決課題之方法]

本發明者們，為達成該目的而努力研究，結果發現，藉由使一分子中至少具有 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與具特定式之具有酸性取代基之胺化合物在有機溶劑中進行反應，則所得到之含有有機溶劑之硬化劑對於有機溶劑之溶解性佳，且藉由使用此硬化劑，則可依照前述目的而得到可利用於電子機器用印刷配線板之熱硬化性樹脂組成物、預浸體及層合板。本發明係根據相關知識而完成者。

另外，本發明提供以下之硬化劑的製造法以及熱硬化性樹脂組成物、預浸體及層合板。

1、一種具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑的製造方法，其特徵為使(a)一分子中至少具有 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與(b)以下述一般式 (I) 所示之具有酸性取代基之胺化合物，在有機溶劑中進行反應，

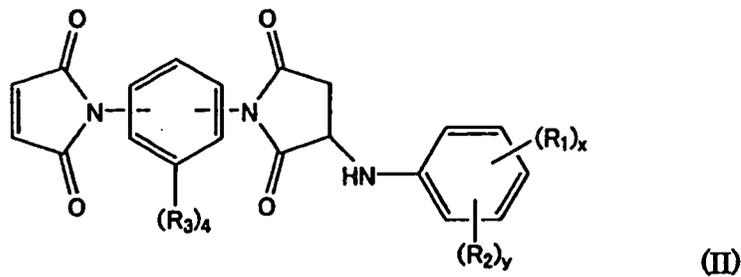
[化1]



(式中， R_1 各自獨立，表示作為酸性取代基之羥基、羧基或磺酸基， R_2 係為各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， x 為 1~5 之整數、 y 為 0~4 之整數，且 x 與 y 之和為 5)。

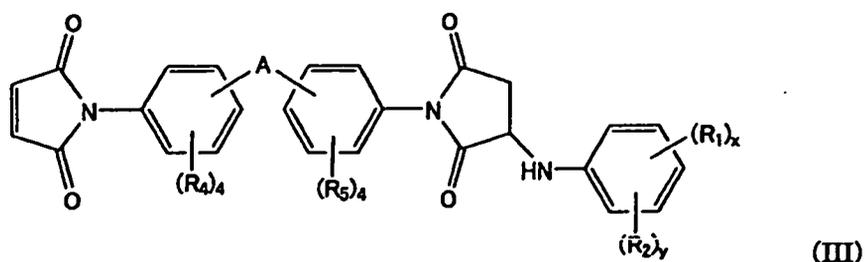
2、如第 1 項之具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑的製造方法，其中具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑係如下一般式 (II) 或一般式 (III) 所示者，

[化2]



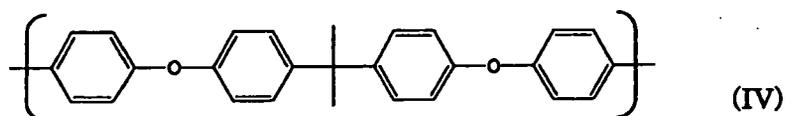
(式中， R_1 、 R_2 、 x 及 y 表示者與一般式 (I) 中相同， R_3 係各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子)。

[化3]



(式中， R_1 、 R_2 、 x 及 y 表示者與一般式 (I) 中相同， R_4 及 R_5 係各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， A 係為烷撐基、亞烷基、醚基、磺醯基或下述式 (IV) 所示之基)，

[化4]

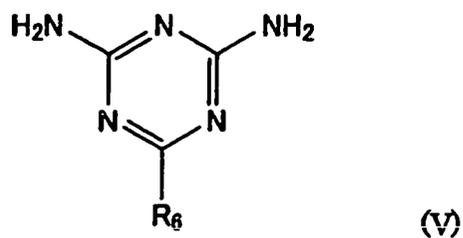


3、一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵為，含有 (A) 以如第 1 或 2 項之方法所製造之具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑及 (B) 與該硬化劑共同硬化之化合物，且該硬化物之玻璃轉移溫度係 200°C 以上。

4、一種如第 3 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，(B) 與該硬化劑共同硬化之化合物係為 1 分子中至少具有 2 個 1 級胺基之胺化合物。

5、一種如第 3 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，(B) 與硬化劑共同硬化之化合物係如下一般式 (V) 所示之 6-取代鳥糞胺化合物，該樹脂組成物更含有 (C) 於 25°C 且無限稀釋之水溶液中之酸解離常數 (pK_a) 為 4.05 以上之含羧基之酸性化合物，

[化5]



(式中， R_6 表示苯基、甲基、烯丙基、丁基、甲氧基或苄氧基)。

6、如第 3~5 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中，更含有 (D) 1 分子中至少具有 2 個環氧基之環氧樹脂。

7、如第 3~6 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中，更含有 (E) 無機填充劑。

8、一種預浸體，其特徵為將如第 3~7 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物，於基材中含浸或塗佈後，B 階段化所得。

9、一種層合板，其特徵係將如第 8 項之預浸體層合成形而得。

[發明之效果]

依本發明之方法製造之硬化劑，對有機溶劑之溶解性佳，可提供一種熱硬化性樹脂組成物，其金屬箔接著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性、低介電特性、低介電損耗角正切之全部方面皆優異。

因此，藉由本發明，可提供一種使用該硬化性樹脂組

成物而具優異性能之預浸體及層合板等。

【實施方式】

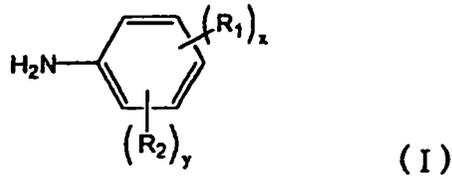
以下，詳細說明關於本發明。又，以本發明之方法製造之硬化劑係包含有機溶劑者。另，(B)成分之熱硬化性樹脂可為單聚物或寡聚物。

首先，本發明之硬化劑之製造方法中，係使(a)一分子中至少具有2個N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與(b)以下述一般式(I)所示之具有酸性取代基之胺化合物，在有機溶劑中進行反應。

(a)成分之一分子中至少具有2個N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物方面，可舉出有雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(4-馬來醯亞胺苯基)醚、雙(4-馬來醯亞胺苯基)砒、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、間伸苯基雙馬來醯亞胺、2,2-雙(4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基)丙烷等，此等中，以反應率高、更高耐熱性之雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、間伸苯基雙馬來醯亞胺及雙(4-馬來醯亞胺苯基)砒為佳，以便宜觀點來看，則以間伸苯基雙馬來醯亞胺及雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷更佳，由對溶劑之溶解性來看，特別以雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷更佳。

(b)成分為以下述一般式(I)所示之胺化合物，係具有由羥基、羧基、磺酸基所選出之酸性取代基者。

[化6]



(式中， R_1 各自獨立，表示作為酸性取代基之羥基、羧基或磺酸基， R_2 係為各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， x 為 1~5 之整數、 y 為 0~4 之整數，且 x 與 y 之和為 5)

此般 (b) 以一般式 (I) 所示之胺化合物方面，可舉出例如間胺基酚、對胺基酚、鄰胺基酚、對胺基安息香酸、間胺基安息香酸、鄰胺基安息香酸、鄰胺基苯磺酸、間胺基苯磺酸、對胺基苯磺酸、3,5-二羥基苯胺、3,5-二羧基苯胺等，此等中，由溶解性及合成回收率來看以間胺基酚、對胺基酚、對胺基安息香酸、間胺基安息香酸、3,5-二羥基苯胺為佳，由耐熱性來看，以間胺基酚及對胺基酚更佳，由低毒性來看，則特別以間胺基酚為佳。

此反應所使用之有機溶劑並未特別限制，可舉出例如乙醇、丙醇、丁醇、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、丙二醇單甲基醚等醇系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮、環己酮等酮系溶劑，四氫呋喃等之醚系溶劑，甲苯、二甲苯、均三甲苯等之芳香族系溶劑，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等含氮原子溶劑，二甲基亞砷等之含硫原子溶劑等，可以 1 種或 2 種以上混合使用。

此等中，由溶解性來看，以環己酮、丙二醇單甲基醚

及甲基溶劑為佳，以低毒性來看，以環己酮、丙二醇單甲基醚更佳，而特別以揮發性高、於製造預浸體時不易成為殘留溶劑之丙二醇單甲基醚最佳。

於此，(a) 成分之馬來醯亞胺化合物與 (b) 成分之胺化合物之使用量，對於 (b) 成分 $-NH_2$ 基當量 (T_b) 而言，(a) 之馬來醯亞胺化合物之馬來醯亞胺基之當量 (T_a) 之當量比 (T_a/T_b) 以 1.0~10.0 之範圍為佳，該當量比 (T_a/T_b) 以 2.0~10.0 之範圍更佳。該當量比 (T_a/T_b) 在 1.0 以上可得到熱硬化性樹脂組成物之耐熱性，10.0 以下則對硬化劑之有機溶劑的溶解性不會不足，可得到熱硬化性樹脂組成物之耐熱性。

又，有機溶劑之使用量，對於 (a) 成分與 (b) 成分之總和 100 質量份，以 10~1000 質量份為佳，100~500 質量份更佳，200~500 質量份又更佳。有機溶劑之搭配量比 10 質量份少時可能對硬化劑之有機溶劑之溶解性不足，而超過 1000 質量份時，合成上可能需要長時間。

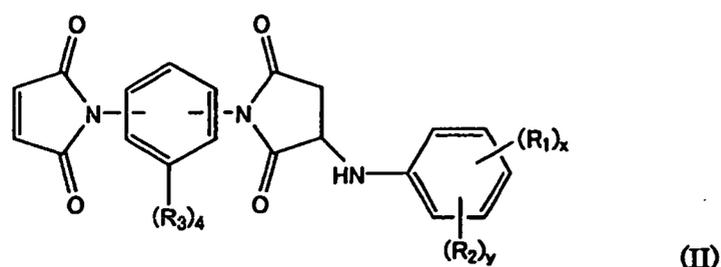
(a) 成分與 (b) 成分之反應溫度，以 50~200°C 為佳，以 100~160°C 更佳。反應時間，以 0.1~10 小時為佳，1~8 小時更佳。如 (a) 成分與 (b) 成分在有機溶劑中，依必要邊加熱、保溫邊攪拌，經反應後製造具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑。

又，此反應可依必要使用反應觸媒。反應觸媒之例子如三乙基胺、吡啶、三丁基胺等之胺類，甲基咪唑、苯基咪唑等之咪唑類，三苯基磷等之磷系觸媒等，可混合此等

1 種或 2 種以上使用。

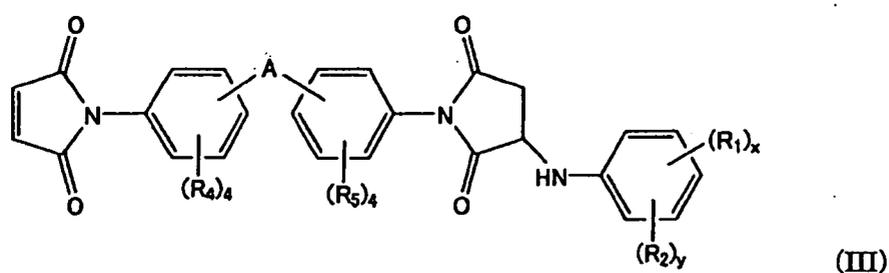
經 (a) 成分與 (b) 成分反應之反應生成物，可例示如下述一般式 (II) 或一般式 (III) 表示者。

[化7]



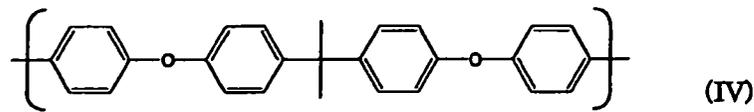
(式中， R_1 、 R_2 、 x 及 y 表示者與一般式 (I) 中相同， R_3 係各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子)

[化8]



(式中， R_1 、 R_2 、 x 及 y 表示者與一般式 (I) 中相同， R_4 及 R_5 係各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， A 係為烷撐基、亞烷基、醚基、磺醯基或下述式 (IV) 所示之基)

[化9]



本發明之熱硬化性樹脂組成物，含有（A）以上述之方法所製造之硬化劑及（B）與該硬化劑共同硬化之化合物，該硬化物之玻璃轉移溫度係 200°C 以上。

本發明之熱硬化性樹脂組成物，因玻璃轉移溫度係 200°C 以上，可得到良好之焊接耐熱性，於製造電子零件時之加工性良好。

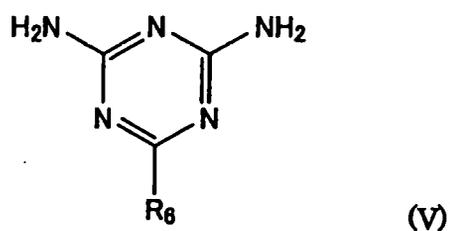
（B）成分之化合物，以 1 分子中至少有 2 個 1 級胺基之胺化合物為佳。

此 1 分子中至少有 2 個 1 級胺基之胺化合物，如間伸苯基二胺、對伸苯基二胺、3,5-二胺基酚、3,5-二胺基苯甲酸、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基酮、聯苯胺、3,3'-二羥基聯苯胺、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷二胺、4-甲基-1,3-伸苯基二胺、2,2-雙（4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（4-（4-胺基苯氧基）苯基）丙烷、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,4-雙（4-胺基苯氧基）苯、4,4'-雙（4-胺基苯氧基）雙酚、雙（4-（4-胺基苯氧基）苯基）砒、雙（4-（3-胺基苯氧基）苯基）砒、9,9-雙（4-胺基苯基）芴等

之芳香族胺類、乙烯二胺、n-丁烯二胺、n-六甲撐二胺、三甲基六甲撐二胺等之脂肪族胺類，三聚氰胺、苯并鳥糞胺、乙醯鳥糞胺、2,4-二胺基-6-乙烯-s-三吡嗪等之鳥糞胺化合物類。

(B) 成分之化合物方面，此等中以反應之反應率高、可高耐熱性化之芳香族胺類及鳥糞胺化合物類為佳，由低介電特性、預浸體之保管時之熱安定來看，以下述一般式(V)所示之6-取代鳥糞胺化合物(亦稱『鳥糞胺化合物』)更佳。

[化10]



(式中， R_6 表示苯基、甲基、烯丙基、丁基、甲氧基或苄氧基)

此之6-取代鳥糞胺化合物方面，有苯并鳥糞胺(2,4-二胺基-6-苯基-s-三吡嗪)、乙醯基鳥糞胺(2,4-二胺基-6-甲基-s-三吡嗪)、2,4-二胺基-6-乙烯基-s-三吡嗪等，因價廉以苯并鳥糞胺更佳。

本發明之熱硬化性樹脂組成物，以含有(A)成分之硬化劑及(B)成分之如上一一般式(V)所示之6-取代鳥糞胺化合物，以及同時更含有(C)成分之於25℃且無限稀釋之水溶液中之酸解離常數(pKa)為4.05以上之含羧

基之酸性化合物為佳。

(C) 成分之 25°C 且無限稀釋之水溶液中之酸解離常數 (pKa) 為 4.05 以上之含羧基之酸性化合物方面，如丙烯酸、己二酸、壬二酸、(鄰、間、對) 茴香酸、4-胺基酪酸、異酪酸、異吉草酸、吉草酸、戊二酸、醋酸、環己烷羧酸、2-萘甲酸、(鄰、間、對) 羥基安息香酸、庚二酸、苯基醋酸、對氟安息香酸、丙酸、己酸、庚酸、酪酸、乙醯丙酸等。

此等中，以對於鳥糞胺化合物之溶解性高且可高耐熱性化之丙烯酸、己二酸、(鄰、間、對) 茴香酸、異酪酸、戊二酸、醋酸、環己烷羧酸、(鄰、間、對) 羥基安息香酸、苯基醋酸、對氟安息香酸、丙酸、己酸、庚酸及酪酸為佳，由難燃性優異來看則以(鄰、間、對) 羥基安息香酸更佳，由價廉、銅箔接著性優異來看則以對羥基安息香酸特別佳。

又，本發明中，25°C 且無限稀釋之水溶液中之酸解離常數 (pKa) 係引用自化學便覽 (改訂 4 版，基礎篇 II，p317，丸善 (股) 平成 5 年發行) 之數值。

本發明之熱硬化性樹脂組成物中，除 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分外，更以含 (D) 1 分子中至少具有 2 個環氧基之環氧樹脂為佳。

(D) 1 分子中至少具有 2 個環氧基之環氧樹脂，只要是環氧樹脂，並未特別設限，如，雙酚 A 系、雙酚 F 系、聯苯系、酚醛清漆系、多官能酚系、萘系、脂環式

系、醇系等之縮水甘油醚、縮水甘油胺系及縮水甘油酯系等，可混合使用此等 1 種或 2 種以上。

(D) 成分方面，於此等中，由介電特性、耐熱性、耐濕性及銅箔接著性來看，以雙酚 F 型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等為佳，以難燃性及成形加工性來看，則以雙酚 F 型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂更佳，以價廉來看，則以苯酚酚醛清漆型環氧樹脂及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂特佳。

於本發明之熱硬化性樹脂組成物使用 (D) 成分時，可併用環氧樹脂之硬化劑及硬化促進劑，如馬來酸酐、馬來酸酐共聚物等之酸酐，二氰基二醯胺等之胺化合物，苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等之酚化合物等。此等中，以耐熱良好之苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等之酚化合物為佳，以提升難燃性及接著性之甲酚酚醛清漆型酚樹脂更佳。

環氧樹脂硬化促進劑之例子有咪唑類及其衍生物、第三級胺類、第四級銨鹽等。

含該 (A) ~ (D) 成分之熱硬化性樹脂組成物之組成，(A) 成分之固形份、(B) 成分、(C) 成分及 (D) 成分之合計量 100 質量份中，比例如下。

(A) 成分之固形份以 1~97 質量份為佳，以 10~88

質量份更佳，以 20~78 質量份又更佳。(A) 成分在 1 質量份以上則難燃性及接著性、可撓性不會不足，另外 97 質量份以下則耐熱性不會降低。

(B) 成分以 1~50 質量份為佳，以 1~30 質量份更佳，以 1~20 質量份又更佳。(B) 成分在 1 質量份以上則難燃性及接著性、介電特性不會不足，另外 50 質量份以下則不會降低耐熱性。

(C) 成分以 1~50 質量份為佳，以 1~30 質量份更佳，以 1~20 質量份又更佳。(C) 成分在 1 質量份以上則溶解性不會不足，另外 50 質量份以下則不會降低耐熱性。

(D) 成分以 1~97 質量份為佳，以 10~88 質量份更佳，以 20~78 質量份又更佳。(D) 成分在 1 質量份以上則難燃性及接著性、可撓性不會不足，另外 97 質量份以下則不會降低耐熱性。

又，(D) 成分之質量份中除環氧樹脂以外，尚包含依需要而添加的環氧樹脂之硬化劑及硬化促進劑的質量份。

本發明之熱硬化性樹脂組成物中，以改善強度、耐久性等性質及低價化為目的，可任意地含有無機填充劑作為 (E) 成分。無機填充劑如二氧化矽、雲母、滑石、玻璃短纖維或微粉末及中空玻璃、三氧化銻、碳酸鈣、石英粉末、氫氧化鋁、氫氧化鎂等。此等中以介電特性、耐熱性、耐燃性來看以二氧化矽、氫氧化鋁及氫氧化鎂為佳，

以價廉來看以二氧化矽、氫氧化鋁更佳。

(E) 成分之無機填充劑用量，相對於 (A) 成分之固形份、(B) 成分、(C) 成分及 (D) 成分之合計量 100 質量份而言，(E) 成分以 0~300 質量份為佳，以 20~200 質量份更佳，以 20~150 質量份又更佳。(E) 成分之搭配量超過 300 質量份時成形性及接著性變差。

另，本發明之熱硬化性樹脂組成物中，在不損及本發明之目的範圍內，可任意地含有公知之熱可塑性樹脂、彈性體、難燃劑、填充劑等。

熱可塑性樹脂的例子方面，有聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯撐醚樹脂、苯氧基樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚亞胺樹脂、二甲苯樹脂、石油樹脂、矽酮樹脂等。

彈性體之例子，有聚丁二烯、聚丙烯腈、環氧改性聚丁二烯、馬來酸酐改性聚丁二烯、酚改性聚丁二烯、羧基改性聚丙烯腈等。

難燃劑的例子有含溴及氯之含鹵系難燃劑、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸參(二氯丙基)酯、磷腈、紅磷等之磷系難燃劑、三氧化銻、氫氧化鋁、氫氧化鎂等之無機物的難燃劑等。此等難燃劑中，因本發明之熱硬化性樹脂組成物有難燃效果高之優點，由環境觀點以非鹵系難燃劑之磷系難燃劑、無機物之難燃劑等為佳，由價廉而又兼顧到難燃性、耐熱性等其他特性之點來看以磷系難燃劑與氫氧化鋁等之無機物之難燃劑併用為佳。

填充劑方面的例子，有矽酮粉末、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯撐醚等之有機物粉末等。

本發明中，對該熱硬化性樹脂組成物可任意地含有各種之添加劑。此等添加劑並未設限，如苯並三唑系等紫外線吸收劑、受阻酚系及苯乙烯化酚等之抗氧化劑，苯並苯酮類、苝基縮酮類、噻噸酮系等之光聚合起始劑，芪衍生物等之螢光增白劑，尿素矽烷等之尿素化合物，矽烷偶合劑等之密著性提升劑等。

本發明之預浸體，係將該熱硬化性樹脂組成物於基材中含浸或塗佈後，B 階段化而成者。也就是，可將本發明之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材中後，經加熱等方式而半硬化（B 階段化），以製造本發明之預浸體。以下詳述關於本發明之預浸體。

本發明之預浸體所用之基材中，可用各種為電氣絕緣材料用層合板所用之公知者。其材質方面，如，E 玻璃、D 玻璃、S 玻璃及 Q 玻璃等之無機物纖維，聚亞胺、聚酯及聚四氟乙烯等之有機物之纖維，以及彼等之混合物等。此等之基材，如，雖具有織布、不織布、粗紗、短切氈及表面氈等之形狀，材質及形狀可依目的成形物之用途及性能而選擇，依必要，可單獨或組合 2 種以上之材質及形狀。

基材厚度無特別設限，如可用 0.03~0.5mm 之者，以矽烷偶合劑做表面處理者或機械性實施開纖處理者，由耐熱、耐濕、加工性之面來看係為合適使用的。對於該基

材，樹脂組成物之附著量，乾燥後之預浸體之樹脂含有率，使成 20~90 質量%，於基材中含浸或塗佈後，通常經 100~200℃ 之溫度、1~30 分鐘加熱乾燥，使半硬化（B 階段化），可得到本發明之預浸體。

本發明之層合板，係使用本發明之預浸體層合成形後得到者。也就是，可藉由將本發明之預浸體，例如以下述構成：經 1~20 片疊合，並在其單面或雙面配置銅及鋁等金屬箔之構成，來進行層合成形而製造層合板。金屬箔只要適用於電氣絕緣材料用途者並無特別設限。又，成形條件，如，可適用電氣絕緣材料用層合板及多層板之手法，可使用如多段壓延、多斷真空壓延、連續成形、高壓釜成形機等，於溫度 100~250℃、壓力 0.2~10MPa、加熱時間 0.1~5 小時之範圍成形。另，亦可將本發明之預浸體與內層配線板組合並層合成形，來製造多層板。

【實施方式】

實施例

接著，以下述實施例更詳細說明本發明，但此等實施例並不限制本發明。

又，將以下實施例所得之貼銅層合板以下述方法進行性能測定、評估。

(1) 銅箔接著性之評估（銅箔剝離強度）

藉由將貼銅層合板浸漬於銅蝕刻液，留下 1cm 寬之帶狀部分後，製作除去銅箔之評估基板，以 Autograph[島

津製作所（股）製 AG-100C]測定帶狀部分之剝離強度而評估。

(2) 玻璃轉移溫度（ T_g ）之測定

藉由將貼銅層合板浸漬於銅蝕刻液，製作除去銅箔之 5mm 方形之評估基板，以 TMA 試驗裝置 [Du Pont（股）製 TMA2940]，根據評估基板之熱膨脹特性而測定。

(3) 焊接耐熱性之評估

藉由將貼銅層合板浸漬於銅蝕刻液，製作除去銅箔之 5mm 方形之評估基板，以壓力鍋試驗裝置 [平山製作所（股）製]， 121°C 、 0.2MPa 之條件放置 4 小時候，於 288°C 之焊料中，浸漬評估基板 20 秒後，經觀察外觀評估焊接耐熱性。

(4) 貼銅耐熱性（T-288）之評估

由貼銅層基板製作 5mm 方形之評估基板，以 TMA 試驗裝置 [Du Pont（股）製 TMA2940]，經於 288°C 測定到評估基板膨脹產生之時間而評估。

(5) 吸濕性（吸水率）之測定

藉由將貼銅層合板浸漬於銅蝕刻液，製作除去銅箔之評估基板，以壓力鍋試驗裝置 [平山製作所（股）製]， 121°C 、 0.2MPa 之條件放置 4 小時候，測定評估基板之吸水率。

(6) 難燃性之評估

藉由從將貼銅層合板浸漬於銅蝕刻液，除去銅箔之評估基板，製作切出長 127mm、寬 12.7mm 之評估基板，以

UL94 之試驗法 (V 法) 為準做評估。

(7) 介電常數及介電損耗角正切之測定

藉由將所得之貼銅層合板浸漬於銅蝕刻液，製作除去銅箔之評估基板，使用介電常數測定裝置 (Hewlett · Packerd 公司製，HP4291B)，測定於周波數 1GHz 之介電常數及介電損耗角正切。

製造例 1：硬化劑 (A-1) 之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 2L 的反應容器中，加入雙 (4-馬來醯亞胺苯基) 甲烷 358.00g、間胺基酚 54.50g 及有機溶劑 (丙二醇單甲基醚) 412.50g，邊迴流邊進行反應 5 小時，得到含有機溶劑之硬化劑 (A-1)。

製造例 2：硬化劑 (A-2) 之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 2L 的反應容器中，加入雙 (4-馬來醯亞胺苯基) 甲烷 358.00g、對胺基酚 54.50g 及有機溶劑 (丙二醇單甲基醚) 412.50g，邊迴流邊進行反應 5 小時，得到含有機溶劑之硬化劑 (A-2)。

製造例 3：硬化劑 (A-3) 之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 2L 的反應容器中，加入雙 (4-馬

來醯亞胺苯基) 甲烷 358.00g、對胺基安息香酸 68.50g 及有機溶劑 (N,N-二甲基乙醯胺) 426.50g, 於 140°C 進行反應 5 小時, 得到含有有機溶劑之硬化劑 (A-3)。

製造例 4: 硬化劑 (A-4) 之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 1L 的反應容器中, 加入間苯撐雙馬來醯亞胺 268.00g、間胺基酚 54.50g 及有機溶劑 (N,N-二甲基乙醯胺) 322.50g, 於 140°C 進行反應 5 小時, 得到含有有機溶劑之硬化劑 (A-4)。

製造例 5: 硬化劑 (A-5) 之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 2L 的反應容器中, 加入雙(4-馬來醯亞胺苯基) 砒 408.0g 及對胺基酚 54.50g 及 N,N-二甲基乙醯胺 462.5g, 於 100°C 進行反應 2 小時, 得到含有有機溶劑之硬化劑 (A-5) 之溶液。

製造例 6: 硬化劑 (A-6) 之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 2L 的反應容器中, 加入雙(4-馬來醯亞胺苯基) 醚 360.0g 及對胺基酚 54.50g 及 N,N-二甲基乙醯胺 414.5g, 於 100°C 進行反應 2 小時, 得到含有有機溶劑之硬化劑 (A-6) 之溶液。

製造例 7：硬化劑（A-7）之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 2L 的反應容器中，加入 2,2'-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷 570.0g 及對胺基酚 54.50g 及丙二醇單甲基醚 624.5g，於 120℃ 進行反應 2 小時，得到含有機溶劑之硬化劑（A-7）之溶液。

製造例 8：硬化劑（A-8）之製造

於配備溫度計、攪拌裝置、附迴流冷凝管水分定量器之可加熱及冷卻之容積 2L 的反應容器中，加入 4-甲基-1,3-苯撐雙馬來醯亞胺 282.0g 及對胺基酚 54.50g 及丙二醇單甲基醚 336.5g，於 120℃ 進行反應 2 小時，得到含有機溶劑之硬化劑（A-8）之溶液。

比較製造例 1：硬化劑（A-9）之製造

參考該專利文獻 1 之實施例，於具有蒸汽加熱裝置之容積 1L 之捏和機中，添加雙（4-馬來醯亞胺基苯基）甲烷 358.00g 及間胺基酚 54.50g，於 135~140℃ 15 分鐘加熱混練後冷卻，粉碎後得到硬化劑（A-9）之粉末。又，本比較製造例中因未使用有機溶劑，硬化劑（A-9）並非經本發明製造法所得者。

比較製造例 2：硬化劑（A-10）之製造

參考該專利文獻 9 之實施例，於具有蒸汽加熱裝置之容積 1L 之捏和機中，添加雙（4-馬來醯亞胺基苯基）甲烷 358.00g 及間胺基安息香酸 68.50g，於 135~140℃ 15 分鐘加熱混練後冷卻，粉碎後得到硬化劑（A-10）之粉末。又，本比較製造例中因未使用有機溶劑，硬化劑（A-10）並非經本發明製造法所得者。

實施例 1~10、比較例 1~6

使用製造例 1~8 及比較製造例 1~2 所得之（A）成分之硬化劑、（B）成分之 6-取代鳥糞胺化合物之苯並鳥糞胺、（C）成分之含羧基酸性化合物及（D）成分之環氧樹脂或環氧硬化劑之苯酚酚醛清漆樹脂、（E）成分之無機填充劑之氫氧化鋁、碎二氧化矽、用作稀釋溶劑之甲基乙基酮，如表 1~表 3 所示之搭配比例（質量份）混合，得到固形份 70 質量%之均一之清漆。

接著，將該清漆含浸塗佈於 0.2mm 之 E 玻璃布上，於 160℃ 加熱 10 分鐘，熱乾燥後得到固形份含量 55 質量%之預浸體。將此預浸體 4 片重疊，配置於 18 μ m 之電解銅箔的上下，於壓力 2.45MPa、溫度 185℃、90 分鐘進行壓延，得到貼銅層合板。

使用所得到之貼銅層合板，如前述方法測定評估其（1）銅箔接著性（銅箔剝離強度）、（2）玻璃轉移溫度、（3）焊接耐熱性、（4）貼銅耐熱性（T-288）、（5）吸濕性（吸水率）、（6）難燃性、（7）介電常數

(1GHz) 、 (8) 介電損耗角正切 (1GHz) 。 測定、評估
之結果如表 1 及表 2 所示。

[表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
熱硬化性樹脂組成物 (質量份)						
(A) 硬化劑: A-1	40				40	
A-2		40				40
A-3			40			
A-4				40		
(B) 6-取代鳥糞胺化合物	10	10	10	10	10	10
(C) 含羧基酸性化合物						
C1: 對羥基安息香酸	7	7	7	7	7	7
C2: 安息香酸						
(D) 環氧樹脂						
D1: 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂	43	43	43	43		
D2: 甲酚酚醛清漆型環氧樹脂					33	33
(環氧硬化劑)						
甲酚酚醛清漆型酚樹脂					10	10
(E) 無機填充劑						
碎二氧化矽	10	10	10	10	10	10
氫氧化鋁	80	80	80	80	80	80
測定・評估結果						
(1) 銅箔接著性 (銅箔剝離強度: kN/m)	1.60	1.65	1.69	1.62	1.61	1.60
(2) 玻璃轉移溫度(Tg: °C)	230	225	228	230	230	235
(3) 焊接耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
(4) 貼銅耐熱性 (T-288: min)	>60	>60	>60	>60	>60	>60
(5) 吸濕性(吸水率%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(6) 難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
(7) 介電常數(1GHz)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.6	4.5
(8) 介電損耗角正切 (1GHz)	0.005	0.004	0.005	0.006	0.006	0.006

[表 2]

	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
熱硬化性樹脂組成物 (質量份)				
(A)硬化劑：A-5	40			
A-6		40		
A-7			40	
A-8				40
(B)6-取代鳥糞胺化 合物	10	10	10	10
(C)含羧基酸性化 合物				
C1：對羥基安息 香酸	7	7	7	7
C2：安息香酸				
(D)環氧樹脂				
D1：苯酚酚醛清 漆 型環氧樹脂	43	43	43	43
D2：甲酚酚醛清 漆型環氧樹脂				
(環氧硬化劑)				
甲酚酚醛清漆型酚 樹脂				
(E)無機填充劑				
碎二氧化矽	10	10	10	10
氫氧化鋁	80	80	80	80
測定・評估結果				
(1)銅箔接著性(銅箔 剝離強度：kN/m)	1.60	1.65	1.69	1.62
(2)玻璃轉移溫度 (T _g ：℃)	230	225	228	230
(3)焊接耐熱性	良好	良好	良好	良好
(4)貼銅耐熱性 (T-288：min)	>60	>60	>60	>60
(5)吸濕性(吸水率%)	0.5	0.5	0.5	0.5
(6)難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0
(7)介電常數(1GHz)	4.4	4.3	4.2	4.3
(8)介電損耗角正切 (1GHz)	0.004	0.003	0.004	0.005

[表 3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
熱硬化性樹脂組成物 (質量份)						
(A)硬化劑： A-1			40		40	
A-9	40			40		40
A-10		40				
(B)6-取代鳥糞胺化合物	10	10			10	10
(C)含羧基酸性化合物						
C1：對羥基安息香酸	7	7				
C2：安息香酸					7	7
(D)環氧樹脂						
D1：苯酚酚醛清漆型環 氧 樹脂	43	43				
D2：甲酚酚醛清漆型環 氧樹脂			50	50	33	33
(環氧硬化劑)						
甲酚酚醛清漆型酚樹脂			10	10	10	10
(E)無機填充劑						
碎二氧化矽	10	10	10	10	10	10
氫氧化鋁	80	80	80	80	80	80
測定・評估結果						
(1)銅箔接著性 (銅箔剝離強度：kN/m)	0.90	0.90	0.70	0.45	-	-
(2)玻璃轉移溫度(Tg：°C)	140	150	130	120	-	-
(3)焊接耐熱性	膨脹	膨脹	膨脹	膨脹	-	-
(4)貼銅耐熱性(T-288：min)	1	1	1	0	-	-
(5)吸濕性(吸水率%)	1.1	1.1	0.8	1.1	-	-
(6)難燃性	V-0	V-1	V-1	燃燒	-	-
(7)介電常數(1GHz)	4.7	4.7	5.1	5.1	-	-
(8)介電損耗角正切(1GHz)	0.011	0.011	0.014	0.020	-	-

又，如上表 1~表 3 中 (C) 含羧基酸性化合物之 C1：對羥基安息香酸之 25℃ 且無限稀釋之水溶液中之酸解離常數 (pKa) 為 4.08 (文獻值)、C2：安息香酸之 25℃ 且無限稀釋之水溶液中之酸解離常數 (pKa) 為 4.00 (文獻值)。

又，使用 (D) 環氧樹脂之 D1 之苯酚酚醛清漆型環氧樹脂 (大日本油墨化學工業股份有限公司製、商品名：Epiclon-770)、D2：甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 (大日本油墨化學工業股份有限公司製、商品名：EpiclonN-673)，使用甲酚酚醛清漆型酚樹脂 (大日本油墨化學工業股份有限公司製、商品名：KA-1165) 作為環氧硬化劑。

比較例 5 及 6 中，熱硬化性樹脂無法得到均一溶解之清漆，不能製作預浸體。

由表 1~表 3 可明白，由使用經本發明之製造法得到之 (A) 成分之硬化劑之熱硬化性樹脂組成物所製之預浸體的實施例中，銅箔剝離強度、耐熱性、耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性 (T-288) 及介電特性 (介電常數、介電損耗角正切) 之全部都取得均衡性。

另外，在使用無有機溶劑下製造之含酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑時 (比較例 1、2、4、6) 及無 (C) 成分時 (比較例 3) 及熱硬化性樹脂組成物之玻璃轉移溫度 (T_g) 不滿足本發明要件時 (比較例 5)，無法製作預浸體或是無法全部滿足銅箔剝離強度、耐熱性、

耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性（T-288）及介電特性之全部，任一者之特性係不佳的。

將本發明之熱硬化性樹脂組成物於基材中含浸或塗佈後得到之預浸體，以及經將該預浸體層合成形而製造之層合板，其銅箔剝離強度、耐熱性、耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性（T-288）及介電特性（介電常數、介電損耗角正切）之全部都取得均衡性，作為電子機器用印刷配線板極其有用。

[產業上的利用性]

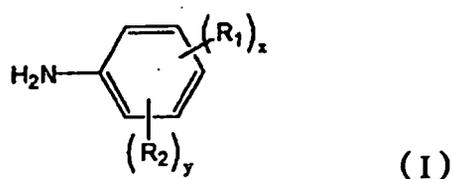
經本發明之方法所製造之硬化劑，對有機溶劑之溶解性佳，可得到一種熱硬化性樹脂組成物，其金屬箔接著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、貼銅耐熱性、低介電特性、低介電損耗角正切性之全部方面皆優異。

因此根據本發明，可得到使用該熱硬化性樹脂組成物而具有優異性能之預浸體及層合板，此等作為電子機器用印刷配線板等極其有用。

十、申請專利範圍

1. 一種具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑的製造方法，其特徵為使 (a) 一分子中至少具有 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與 (b) 以下述一般式 (I) 所示之具有酸性取代基之胺化合物，在有機溶劑中進行反應，

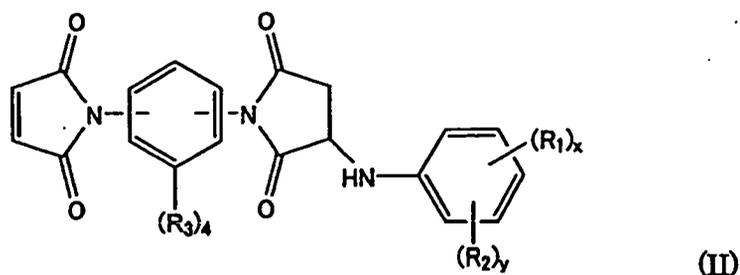
[化1]



(式中， R_1 各自獨立，表示作為酸性取代基之羥基、羧基或磺酸基， R_2 係為各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， x 為 1~5 之整數、 y 為 0~4 之整數，且 x 與 y 之和為 5)，

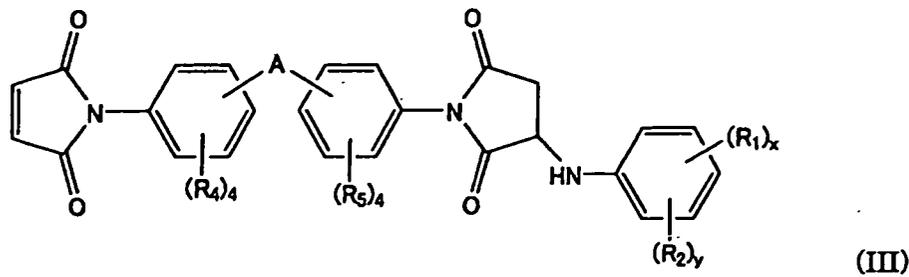
該具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑係如下一般式 (II) 或一般式 (III) 所示者，

[化2]



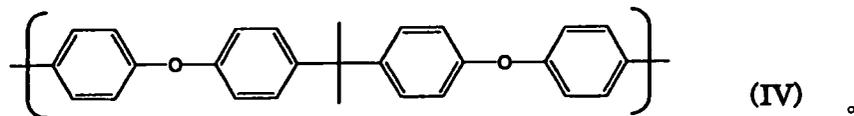
(式中， R_1 、 R_2 、 x 及 y 表示者與一般式 (I) 中相同， R_3 係各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子)，

[化3]



(式中， R_1 、 R_2 、 x 及 y 表示者與一般式 (I) 中相同， R_4 及 R_5 係各自獨立，表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， A 係為烷撐基、亞烷基、醚基、磺醯基或下述式 (IV) 所示之基)，

[化4]

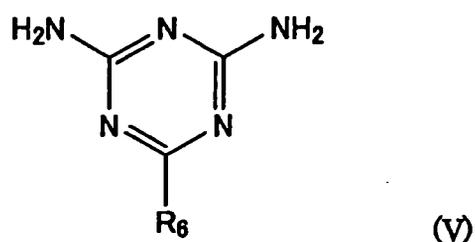


2. 如申請專利範圍第 1 項之具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑的製造方法，其中該有機溶劑為乙醇、丙醇、丁醇、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、丙二醇單甲基醚、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮、環己酮、四氫呋喃、甲苯、二甲苯、均三甲苯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、 N -甲基吡咯烷酮、及二甲基亞砷之中至少任意一種。

3. 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵為，含有 (A) 以如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法所製造之具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之硬化劑及 (B) 與該硬化劑共同硬化之化合物，且該硬化物之玻璃轉移溫度係 200°C 以上。

4. 如申請專利範圍第 3 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，(B) 與該硬化劑共同硬化之化合物係為 1 分子中至少具有 2 個 1 級胺基之胺化合物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，該 1 分子中至少具有 2 個 1 級胺基之胺化合物係如下一般式 (V) 所示之 6-取代鳥糞胺化合物，該樹脂組成物更含有 (C) 於 25°C 且無限稀釋之水溶液中之酸解離常數 (pKa) 為 4.05 以上之含羧基之酸性化合物，
[化5]



(式中，R₆ 表示苯基、甲基、烯丙基、丁基、甲氧基或苄氧基)。

6. 如申請專利範圍第 3~5 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中，更含有 (D) 1 分子中至少具有 2 個環氧基之環氧樹脂。

7. 如申請專利範圍第 3~5 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中，更含有 (E) 無機填充劑。

8. 一種預浸體，其特徵為將如申請專利範圍第 3~7 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物，含浸或塗佈於基材中後，B 階段化所得。

9. 一種層合板，其特徵係將如申請專利範圍第 8 項之預浸體層合成形而得。