

公告本
205052

申請日期	81年8月22日
案號	81106640
類別	(08) 5/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中文	含浸環氧樹脂之玻璃纖維體預浸物的製造方法
	英文	Method for making a prepreg of an epoxy resin impregnated fiberglass substrate
二、發明人	姓名	1. 高田俊治 2. 齊藤英一郎
	籍貫 (國籍)	日本
	住、居所	1. 日本國福島縣郡山市富久山町福原字境田25-10 2. 日本國福島縣郡山市田村町金屋字二本木29-1-103
三、申請人	姓名 (名稱)	松下電工株式会社 (松下電工股份有限公司)
	籍貫 (國籍)	日本 日本國大阪府門真市大字門真1048番地
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名	三好俊夫

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

1. 發明領域：

本發明係關於含浸環氧樹脂之玻璃纖維體預浸物的製造方法，由該預浸物形成電層壓體。

2. 先前技藝之說明：

利用材料之不同組合以製備印刷電路板用之電層壓體。例如，迄今已知的電層壓體製法包括用樹脂（諸如環氧樹脂）含浸基材（諸如玻璃纖維布），乾燥以部份熱化樹脂含浸體成為預浸物，含預浸物薄層形成堆疊劑（Stacked array），若必要時，層壓金屬箔片於疊積列之至少一側上，再於壓力下，熱化含金屬箔片之堆疊列以形成電層壓體。但是，如此製得之電層壓體的耐熱性，可鑽孔加工性及耐潮濕性不足以形成小尺寸或多緻密之積體迴路。亦需改良預浸物間或金屬箔片和預浸物間之粘合強度。為改善以上問題，美國專利4868059號揭示使用充作熱化劑之多官能基環氧樹脂和二氰二醯胺以形成預浸物。先前之電層壓體具有高玻璃轉化（ T_g ）溫度，銅箔和預浸物間之強粘合強度，且具有優異之焊接耐熱性。但是，先前之層壓體亦具不良之電解腐蝕抗性及耐潮濕性。這些不合宜之性能係由於使用雙氰胺作為熱化劑之緣故。另一方面，其他先前電層壓體係使用二胺基二苯基砒（DD S），二胺基二苯基甲烷（DD M），或烷化或單鹵化之DD M，等作為熱化劑而製成。此等先前電層壓體具高 T_g ，但它亦具有不良的耐潮濕性。依先前技藝製成之預

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(2)

浸物的使用期限短。另一先前技藝之電層壓體係使用經醯亞胺基樹脂改良之環氧樹脂製成。此先前之電層壓體具優異之耐熱性，但具有預浸物間和銅箔與預浸物間之粘合強度低的問題，且其製造成本高。美國專利4868059號亦揭示使用具有酚性羥基之酚樹脂（諸如，酚醛清漆樹脂和甲酚酚醛清漆樹脂）作為熱化劑。此先前層壓體具優異之耐潮濕性，焊接耐熱性。依此一先前技藝製成之預浸物的使用期限長。但是，具有低 T_g ，層壓體因加熱或曝於紫外線下面而脫色的問題。此層壓體之銅箔和預浸物間之粘合強度亦欠佳。因此，難以改良所有上述問題，亦即，迄今仍未知道形成具有均衡性質（諸如，優異之耐熱性、耐潮濕性及電解腐蝕抗性，預浸物和金屬箔片間之強力粘合強度，等）之電層壓體用預浸物的製造方法。

本發明總論：

本發明係關於具有長使用期限之預浸物的製造方法，該預浸物係用以製備具優異耐熱性及耐潮濕性，等之電層壓體。本發明之方法包括製備以下各成份之樹脂混合物：

(1) 具有至少2個環氧基團之環氧樹脂；

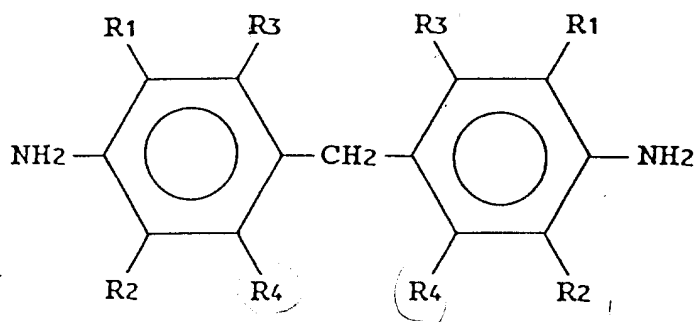
(2) 包含雙氰胺和下式所示經鹵化二胺基二苯基甲烷衍生物之熱化劑：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)



式中， R_1 示氫原子或低烷基， R_2 示鹵原子或低烷基，每一 R_3 和 R_4 各別示低烷基，氫原子或鹵原子，且 R_3 和 R_4 中至少一者示鹵原子；以及

(3) 前述環氧樹脂和前述熱化劑間反應用之催化劑

；

將組成份(1)、(2)與(3)稀釋於溶劑中以形成樹脂清漆；

用前述樹脂清漆含浸玻璃纖維體；以及

乾燥至部份熱化樹脂含浸體成為前述預浸物。

因此，本發明之目的係為提供含浸環氧樹脂之玻璃纖維體之具有長使用期限的預浸物之製造方法，由此預浸物形成具優異耐熱性、耐潮濕性及強力粘合強度的電層壓體。

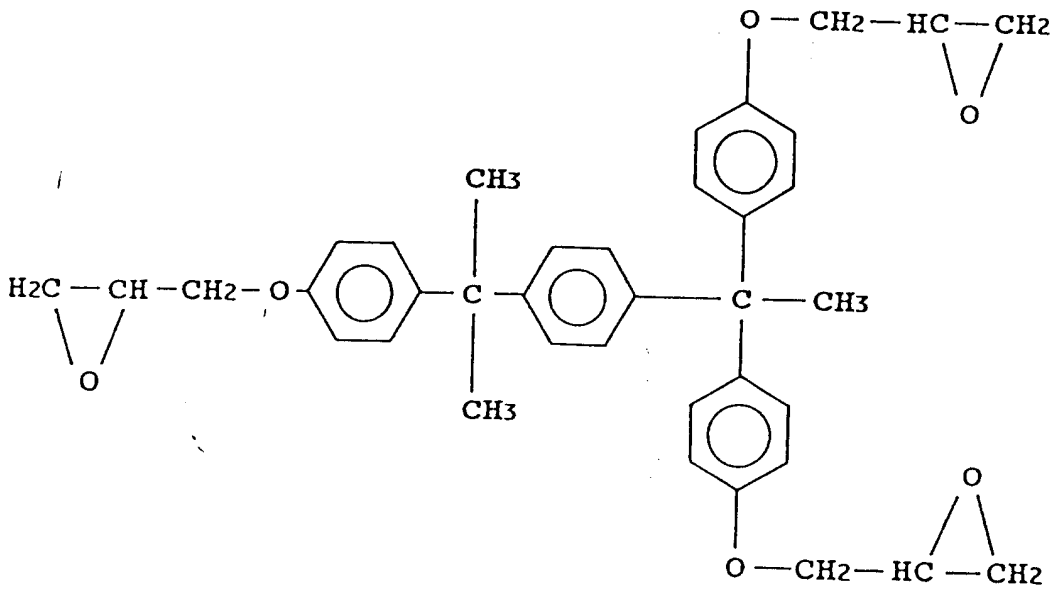
亦宜為有效實施本發明方法是成份(1)係為基本上包含四溴基聯苯酚-A，聯苯酚-A型環氧樹脂和下式所示環氧樹脂之經溴化3-官能基環氧樹脂：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)



更理想的是成份(2)基本上包含二氰二醯胺和2, 2', 3, 3'-四氯-4, 4'-二胺基二苯基甲烷以及有效地實施本發明之方法。

更為理想的是成份(2)在用成份(1)和(3)含浸前, 先溶入溶劑中。

本發明亦關於製備樹脂混合物時之成份(1)和(2)的摻合比值。亦即, 熟化劑宜包含0.1-0.5當量二氰二醯胺和0.1-0.8當量之經鹵化DDM衍生物(以環氧樹脂之一個環氧基團為基準)而使熟化劑之總數量為0.8-1.2當量(以環氧樹脂之一個環氧基團為基準)。

本發明之預浸物製造方法將詳細說明於下文中。

本發明之詳細說明：

製備電層壓體用之含浸環氧樹脂玻璃纖維體之預浸物

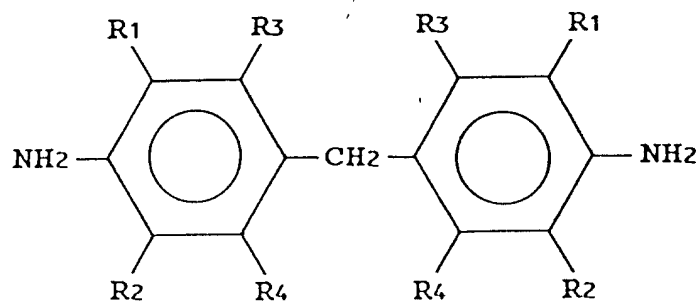
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(5)

係依本發明之方法製成。

本發明方法之第一步驟係為將具有至少二個環氧基團之環氧樹脂併入熟化劑和催化劑中以製備樹脂混合物。環氧樹脂包含選自聯苯酚-A型環氧樹脂，聯苯酚-F型環氧樹脂，聯苯酚-S型環氧樹脂，2,6-二甲苯酚之二縮水甘油醚二聚體，酚醛清漆環氧樹脂，甲酚酚醛清漆環氧樹脂，聯苯酚-A型酚醛清漆樹脂，聯苯酚-F型酚醛清漆環氧樹脂，具有異氰尿酸基團之環氧樹脂，具有乙內醯脲基團之環氧樹脂，3-官能基之環氧樹脂，4-官能基之環氧樹脂，具有縮水甘油基胺之環氧樹脂，具有縮水甘油基二胺苯基醚之環氧樹脂，脂環族環氧樹脂，上述樹脂之經溴化不可燃樹脂，等。另一方面，熟化劑包含雙氰胺和下式所示之具有至少二個鹵原子之經鹵化二胺基二苯基甲烷(DDM)衍生物：



式中， R_1 示氫原子或低烷基， R_2 示鹵原子或低烷基，每一 R_3 和 R_4 各別示低烷基，氫原子或鹵原子。每一低烷基係選自乙基、甲基、丙基、異丙基及丁基，等。亦宜選擇氮原子作為以上所述之各鹵原子。藉由此方式，關於雙氰胺具有某些優點，例如，預浸物和金屬箔或預浸物間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

之改良粘合強度，以及延長預浸漬物之使用期限。相反地，雙氰胺具有某些缺點，例如，導致電層壓體之不良耐潮濕性及電解腐蝕抗性。另一方面，關於經鹵化之DDM衍生物具有某些優點，例如，電層壓體之改良耐熱性。相反地，經鹵化DDM衍生物亦具有某些缺點，例如，縮短預浸物之使用期間。因此，當使用雙氰胺和經鹵化DDM衍生物作為熱化劑時，熱化劑可彌補上述缺點並保持上述優點，所以，具有均衡性質之電層壓體可依本發明之方法製成。尤其是，使用雙氰胺和具有鹵原子之二胺基二苯基甲烷衍生物製成之本發明預浸物的使用期限遠較使用雙氰胺和不具有鹵原子之二胺基二苯基甲烷（諸如，二胺基二苯基甲烷（ $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{氫原子}$ ）製成之預浸物的使用期限長。

更為理想的是熱化劑分別包含0.1 - 0.5當量雙氰胺和0.1 - 0.8當量經鹵化DDM衍生物（以環氧樹脂之一個環氧基團為基準）。藉由此一方式，先前技藝之熱化劑總添加數量通常為1當量（以環氧樹脂之一個環氧基團為基準）。但是，因為雙氰胺不僅和環氧樹脂之環氧基團反應，亦增進環氧基團之聚合反應，所以，雙氰胺之添加數量宜為約0.5當量（以環氧樹脂之一個環氧基團為基準）以獲致熱化劑之所需作用。因此，熱化劑之併入總數量為0.8 - 1.2當量（以環氧樹脂之一個環氧基團為基準）。當熱化劑之總數量超出此範圍時，所製成之層壓體不具有充份之耐熱性、耐潮濕性、和粘合強度。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

五、發明說明(7)

當熱化劑包含雙氰胺，每分子具有至少2個酚性羥基之化合物，以及經鹵化之DDM衍生物時，所得預浸物或層壓體具優異之耐潮濕性。前述化合物包含選自下列之至少一者：聯苯酚-A，聯苯酚-F，聯苯酚-S，聚乙烯基酚， β -萘醇，酚酚醛清漆樹脂，甲酚酚醛清漆樹脂，聯苯酚-A型酚醛清漆樹脂，烷基酚酚醛清漆樹脂，3-官能基之酚醛清漆樹脂（其具有由酚和羥基苯甲醛合成之三苯基甲烷基團），上述化合物之經溴化化合物，以及上述化合物之酚性化合物，等。藉由此方式，理想的是將熱化劑溶入選自下列之至少一溶劑中：甲、乙酮（MKE）、丙酮、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、甲醇、乙醇、甲苯、二甲苯、二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基乙醯胺（DMAc）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）、甲基纖維素（MC）、二噁烷，等，再於30-150℃下加熱包含熱化劑之溶劑10-60分鐘，其後，再併入環氧樹脂和催化劑。因為溶解熱化劑於溶劑中係用以避免雙氰胺之澱積，因而可均勻地併合熱化劑和環氧樹脂及催化劑。催化劑包含選自下列之至少一者：咪唑類化合物，諸如，咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、和2-苯基咪唑），有機磷化合物（諸如，乙基三苯基磷溴化物、和四苯基磷氯化物），三級胺類（諸如，苯甲基二甲基胺、 α -甲基苯甲基二甲基胺）、和2-（二甲基二胺基乙基）酚），季級銻化合物（諸如，苯甲基三甲銻氫氧化物、苯甲基三甲銻氯化物、和四甲銻溴化物）、以及三氟化硼複

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂

五、發明說明(8)

合鹽類，等。樹脂混合物通常稀釋於溶劑中以製備樹脂清漆。溶劑包含選自下列之至少一者：甲、乙酮(MKE)、丙酮、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、甲醇、乙醇、甲苯、二甲苯、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、^{→ 202°C}甲基纖維素(MC)、二噁烷及其混合物，等。因為樹脂混合物稀釋於溶劑中可均勻及迅速地含浸樹脂混合物至玻璃纖維體內。更理想的是稀釋樹脂混合物於溶劑內而使固體含量為50-70重量%。

本發明方法之第二步驟是為含浸樹脂清漆至玻璃纖維體(諸如，玻璃布、玻璃紙和玻璃墊)內。玻璃纖維體亦可包括纖維，諸如，天然纖維或有機合成纖維，等，以及紙，諸如，牛皮紙、綿絨纖維紙(linter paper)，等)。

本發明方法之第三步驟係為含浸環氧樹脂之玻璃纖維體在120-180°C溫度下熱熟化3-10分鐘而得到含浸環氧樹脂之玻璃纖維體之B-段熱化預浸物。

使用此預浸物形成電層壓體。亦即，含預浸物薄層形成疊積列，再將金屬箔片層堆疊於疊積列之至少一側上。金屬箔片可於層壓體上產生迴路途徑，且係選自銅、鋁及不銹鋼，等。含金屬箔片之疊積列係在10-50kg/cm²壓力下壓縮，同時，在150-200°C溫度下加熱以形成金屬包覆層壓體。另一方面，因為置於預浸物間之金屬箔片表面通常被氧化以改良金屬箔片和預浸物間之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

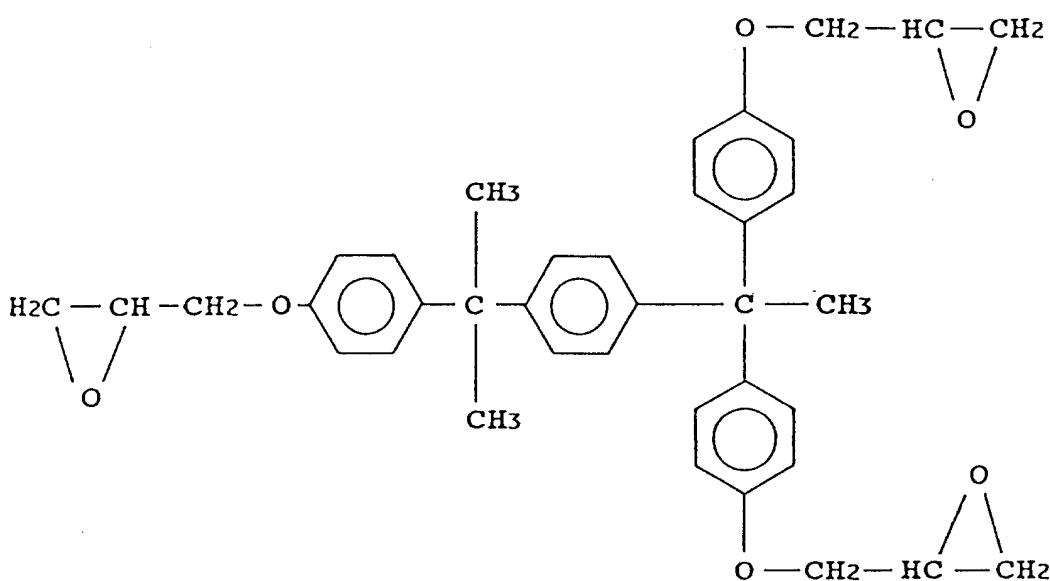
裝
訂

五、發明說明(9)

粘合強度，所以，包含預浸物薄層和金屬箔片之疊積列宜在 150 - 180 °C 及以上壓力範圍下加熱以形成多層之層壓體。當疊積列在小於 150 °C 之溫度下加熱時，它並未完全熟化，所以，如此製得之層壓體不具有充份之耐熱性及金屬箔片和預浸物間之粘合強度。另一方面，當疊積列在大於 180 °C 下加熱時，粘合強度亦未改善。以下實例說明本發明，但絕不用以限制本發明之範圍。

實例 1 :

使用 100 g (0.237 當量) VF-2803 (Mitsui petrochemical Industries, Ltd. 製造之環氧樹脂的商標名稱) 作為環氧樹脂，其係為環氧化物當量重量 (EEW) 為 422 而溴含量為 19% 之經溴化 3-官能基環氧樹脂且其基本上包含四溴基聯苯酚-A，聯苯酚 A-環氧樹脂和下式所示環氧樹脂：



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明(10)

另一方面，包含 2.0 g (0.0952 當量) 雙氰胺和 4.5 g (0.047 當量) C-B S 300 (Nippon Kayaku Co., Ltd. 製造之熱化劑商標名稱，其係為雙(4-胺基-2-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷)之熱化劑以及 0.05 g 2-乙基-4-甲基咪唑(催化劑)溶入 50 g 包含二甲基甲醯胺(DMF)和甲基溶纖劑(MK)之溶劑混合物中，其數量為使得 DMF 對 MK 之比值為 1:1，其後，再併入環氧樹脂。隨之，環氧樹脂併入包含熱化劑和催化劑之溶劑混合物中以製備樹脂清漆。將此樹脂清漆含浸於玻璃布 216 L (Asahi-schwehel Co., Ltd. 製造之玻璃布商標名標，其屬於 MIL-STD-2116 型)以具有約 43 重量%約 50 重量%之樹脂含量及在 170℃ 下約 180 秒鐘之膠凝時間。此樹脂含浸之玻璃布再經加熱以獲致 B-段熱化之預浸物。因為熱化劑在併入前先溶於溶劑混合物中，所以，雙氰胺之澱積未見於預浸物中。檢視如此製得預浸物之使用期限(其定義為預浸物可成功地熱化成最後產物而在和起初選擇之相同條件下，不引起類似浮泡之空隙或因為不良之清漆流動性而引起之空隙的時間長短。讓預浸物留置在 50% 相對濕度和 20℃ 溫度下檢視其使用期限。

為了檢視層壓體之玻璃轉化溫度(Tg)，吸水性，電解腐蝕抗性，以及可模製性，令具有 43 wt% 樹脂含量之 8 堆預浸物形成疊積列，再於疊積列之每一外預浸物上堆疊厚度為 35 μm 之銅厚箔片層。其後，在壓縮同時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(11)

，熱熱化含有銅厚箔片之疊積列，亦即，該列先在 10 kg/cm^2 及 130°C 下壓縮，再於 40 kg/cm^2 及約 170°C 下壓縮，因而形成厚度為 0.8 mm 之雙面銅包覆層壓體。雙面銅包覆層壓體之吸水性係由將其浸入 23°C 之水中24小時後，測定層壓體所增加之重量而測得。雙面層壓體之可模製性係由觀察利用化學蝕刻法從層壓體表面移除銅厚箔片之後，層壓體中微一空隙之發生而得。雙面層壓體之電解腐蝕抗性係就導電性陽極纖維(CAF)檢測，其定義為分別鑽在雙面層壓體上之鄰近穿孔間的絕緣抗性在85%相對濕度及 85°C 溫度下變成小於 $10^8\ \Omega$ 的時間長短。(當100伏特施加其間時)。在檢視CAF前，銅膜被電鍍於每一穿孔之內側，再從層壓體表面移除銅厚箔片。層壓體上之鄰近穿孔間之距離為 0.9 mm 。雙面層壓體之玻璃轉化溫度(Tg)係根據熱機械分析法測定。

在雙面層壓體之每一銅厚箔片表面上利用如美國專利4642161號中所述之化學氧化方法形成銅氧化物層以改善環氧樹脂和銅厚箔片間之粘合強度。二堆具有50wt%樹脂含量之預浸物再疊積於層壓體之每一銅氧化物層之上，再將厚度為 $18\ \mu\text{m}$ 之銅薄箔片層疊積於2堆預浸物之每一堆上。具有預浸物和銅薄箔片之雙面層壓體再度經熱熱化，同時，在如上所述之相同條件下壓縮，因此，形成厚度為 1.2 mm 之四層銅包覆層壓體最後產物。粘合強度係利用從四層層壓體剝離層壓之銅厚箔片而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

測得。四層層壓體之焊接耐熱性係由觀察層壓體先留置在90%相對濕度及40℃溫度下96小時後，再浸入焊接浴中20秒鐘之後，層壓體內浮泡的產生與否而得。

實例2：

實例2之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例1之相同方法製成，但使用4g（0.0474當量）TCDA M（Ihara Chemical Industry Co., Ltd.製造之熱化劑商標名稱，其係為2, 2', 3, 3'-四氯基-4, 4'-二胺基二苯基甲烷）取代實例1中之C-B S 3 0 0（Nippon Kayaku Co., Ltd.製造之熱化劑商標名稱，其係為雙（4-胺基-2-氯基-3, 5-二乙基苯基）甲烷），且熱化劑亦在併入環氧樹脂之前，先溶入溶劑混合物中，再於100℃下加熱20分鐘。和實例1類似地檢視實例2之預浸物和層壓體的各種性質。

實例3：

實例3之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例1之相同方法製成，但包含1.0g（0.0476當量）雙氰胺和2.25g（0.0237當量）C-B S 3 0 0（Nippon Kayaku Co., Ltd.製造之熱化劑商標名稱，其係為雙（4-胺基-2-氯基-3, 5-二乙基苯基）甲烷）之熱化劑以及0.04g 2-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

五、發明說明(13)

乙基-4-甲基咪唑催化劑溶入49g實例1之溶劑混合物中。和實例1類似地檢視實例3之預浸物和層壓體的各種性質。

實例4：

實例4之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例1之相同方法製成，但包含1.6g(0.0762當量)雙氰胺和3.6g(0.0379當量)C-B S 300(Nippon Kayaku Co., Ltd.製造之熟化劑商標名稱，其係為雙(4-胺基-2-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷)之熟化劑以及0.05g 2-乙基-4-甲基咪唑催化劑溶入實例1之溶劑混合物中。和實例1類似地檢視實例4之預浸物和層壓體的各種性質。

實例5：

實例5之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例1之相同方法製成，但包含1.991g(0.0948當量)雙氰胺和9.006g(0.0948當量)C-B S 300(Nippon Kayaku Co., Ltd.製造之熟化劑商標名稱，其係為雙(4-胺基-2-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷)之催化劑以及0.06g之2-乙基-4-甲基咪唑催化劑，溶入實例1之溶劑混合物中。和實例1類似地檢視實例5之預浸物和層壓體的各種性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

實例 6 :

實例 6 之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例 1 之相同方法製成，但包含 2.449 g (0.1185 當量) 雙氰胺和 11.258 g (0.1185 當量) C-B S 3 0 0 (Nippon Kayaku Co., Ltd. 製造之熱化劑商標名稱，其係為雙(4-胺基-2-氯基-3,5-二乙基苯基)甲烷)之催化劑和 0.08 g 2-乙基-4-甲基咪唑催化劑溶入實例 1 之溶劑混合物中。和實例 1 類似地檢視實例 6 之預浸物和層壓體的各種性質。

實例 7 :

實例 7 之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例 1 之相同方法製成，但包含 1.24 g (0.0590 當量) 雙氰胺，5.63 g (0.0593 當量) C-B S 3 0 0 (Nippon Kayaku Co., Ltd. 製造之熱化劑商標名稱，其係為雙(4-胺基-2-氯基-3,5-二乙基苯基)甲烷)和 7.11 g (0.0593 當量) 0-5 (Tohto kasei Co., Ltd. 製造之熱化劑商標名稱，其係為每分子具有至少 2 個酚性羥基之甲酚酚醛清漆樹脂化合物)之熱化劑以及 0.05 g 2-乙基-4-甲基咪唑催化劑溶入 50 g 實例 1 之溶劑混合物中。和實例 1 類似地檢視實例 7 之預浸物和層壓體的各種性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明(15)

實例 8 :

實例 8 之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例 1 之相同方法製成，但包含 399 g (0.798 當量) DER-514 (Dow Chemical Japan Ltd. 製造之環氧樹脂的商標名稱，其係為具有 500 EEW 和 20% 溴含量之經溴化聯苯酚-A 型 2-功能基環氧樹脂)，和 44 g (0.205 當量) YDCN-701 (Tohto hasei Co., Ltd. 製造之環氧樹脂的商標名稱，其係為 EEW 為 250 之甲酚酚醛清漆 2-功能基環氧樹脂)，且包含 7.35 g (0.35 當量) 雙氰胺和 28.5 g (0.30 當量) C-B S 300 (Nippon Kayaku Co., Ltd. 製造之熟化劑的商標名稱，其係為雙-4-胺基-2-氯基-3,5-二乙基苯基) 甲烷) 之熟化劑與 0.4 g 2-乙基-4-甲基咪唑催化劑在併入環氧樹脂前先溶入 240 g 包含二甲基甲醯胺 (DMF) 和二噁烷之溶劑混合物 (DMF : 二噁烷 = 1 : 1) 中。和實例 1 類似地，檢視實例 8 之預浸物及層壓體的各種性質。

比較實例 1 :

比較實例 1 之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例 1 之相同方法製成，但使用 2.5 g (0.1190 當量) 雙氰胺取代實例 1 中使用之熟化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(16)

觀察雙氰胺在如此製得之預浸物上的澱積情形。和實例 1 類似地檢視比較實例 1 之預浸物和層壓體的各種性質。

比較實例 2：

比較實例 2 之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例 1 之相同方法製成，但使用 18.4 g (0.0237 當量) 二胺基二甲基甲烷取代實例 1 中使用之熱化劑。和實例 1 類似地檢視比較實例 2 之預浸物和層壓體的各種性質。

比較實例 3：

比較實例 3 之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例 1 之相同方法製成，但使用 2 g (0.0952 當量) 雙氰胺和 3.7 g (0.0481 當量) 二胺基二苯基甲烷取代實例 1 中所用之熱化劑。和實例 1 類似地檢視比較實例 3 之預浸物和層壓體的各種性質。

比較實例 4：

比較實例 4 之預浸物，雙面銅包覆層壓體和四層銅包覆層壓體係依實例 8 之相同方法製成，但使用 10.5 g (0.5 當量) 雙氰胺取代實例 8 中使用之熱化劑。和實例 8 類似地檢視比較實例 4 之預浸物和層壓體的各種性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

實例 1 - 8 和比較實例 1 - 4 中之加至環氧樹脂中之熟化劑數量以及預浸物，雙面銅包覆層壓體和四銅包覆層壓體的各種性質（諸如預浸物之使用期限，吸水性，玻璃轉化溫度和焊接耐熱性，等）示於表 1 和 2 中。依本發明方法製成之每一預浸物（實例 1 - 8）和比較實例 1 - 4 比較下具有較長之使用期限（其至少 3 個月）。厚度分別為 0.8 mm 之實例 1 - 8 的雙面層壓體具優異之電解腐蝕抗性及低吸水性而不在層壓體中引起任何浮泡。實例 1 - 8 中之厚度分別為 1.2 mm 之四層層壓體具有層壓銅箔片和環氧樹脂間之強力粘合強度，且亦具有優異之焊接耐熱性不在四層層壓體中引起任何浮泡。例如，比較實例 2 具優異之電解腐蝕抗性，焊接耐熱性及低吸水性，但其預浸物之使用期限短且粘合強度欠佳。反之，舉例而言，本發明之實例 1 和 2 如表 1 中所示地，具均衡及優異之性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(18)

表1 本發明之實例1-6中,加至環氧樹脂中之熱化劑數量,預浸物,
雙面銅包覆層壓體及四層銅包覆層壓體的各種性質

		實 例					
		1	2	3	4	5	6
熱化劑	雙氰胺(當量)	0.0952	0.0952	0.0476	0.0762	0.0948	0.1185
	經鹵化DDM(*1) 衍生物(當量)	0.0474	0.0474	0.0237	0.0379	0.0948	0.1185
	多官能基酚樹脂 (當量)	—	—	—	—	—	—
預浸物	使用期限(月)	3	6	3	3	3	3
雙面銅包 覆層壓體 (厚度:0.8mm)	玻璃轉化(T _g) 溫度(°C)	180	177	164	178	177	170
	電解腐蝕抗性 (hrs)	2000<	2000<	2000<	2000<	2000<	1200
	吸水性(wt%)	0.09	0.09	0.08	0.09	0.10	0.13
	可模製力(*2)	○	○	○	○	○	○
四層銅包覆層 壓體 (厚度:1.2mm)	粘結強度 (kg/cm)	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6
	焊接耐熱性(*3)	○	○	○	○	○	○

(*1):DDM-二胺基二苯基甲烷

(*2):○:優良.X:產生浮泡

(*3):○:優良.X:產生浮泡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明(19)

表2 本發明之實例7和8以及比較實例1-4中之加至環氧樹脂中的熟化劑數量,以及預浸物,雙面銅包覆層壓體及四層銅包覆層壓體之各種性質

		實 例		比 較 實 例			
		7	8	1	2	3	4
熟化劑	雙氰胺(當量)	0.0590	0.35	0.1190	—	0.0952	0.5
	經鹵化DDM(*1) 衍生物(當量)	0.0593	0.30	—	0.237	0.0481	—
	多官能基酚樹脂 (當量)	0.0593	—	—	—	—	—
預浸物	使用期限(月)	12	3	3	1.5	1.5	3
雙面銅包 覆層壓體 (厚度:0.8mm)	玻璃轉化(Tg) 溫度(°C)	155	140	168	182	179	132
	電解腐蝕抗性 (hrs)	2000<	1800	800	2000	2000	700
	吸水性(wt%)	0.06	0.09	0.12	0.09	0.10	0.12
	可模製力(*2)	○	○	X	○	○	○
四層銅包覆層 壓體 (厚度:1.2mm)	粘合強度 (kg/cm)	0.6	1.2	0.6	0.2	0.4	1.2
	焊接耐熱性(*3)	○	○	X	○	○	○

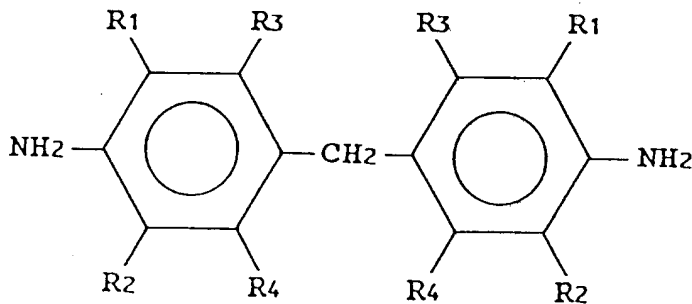
(*1):DDM-二胺基二苯基甲烷

(*2):○:優良,X:產生浮泡

(*3):○:優良,X:產生浮泡

四、中文發明摘要(發明之名稱： 含浸環氧樹脂之玻璃纖維體預浸物
的製造方法

本發明係關於含浸環氧樹脂之玻璃纖維體預浸物的製造方法，該預浸物係用以製備電層壓體而此製造方法可使預浸物具有較長之使用期限，預浸物間或金屬箔片和預浸物間之改良粘合強度，以及層壓體焊接時之優異耐熱性，等。本發明之方法包括製備具有至少二個環氧基團之環氧樹脂，下式所示之由雙氰胺和經鹵化二胺基二苯基甲烷衍生物所組成之熱化劑：



[式中，R₁ 示 H，或低烷基，R₂ 示鹵原子，或低烷基

英文發明摘要(發明之名稱：)

附註：本案已向 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：
日本 1991.8.26 3-213295

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

，每一 R_3 和 R_4 各示低烷基，氫原子或鹵原子，且 R_3 和 R_4 中至少一者示鹵原子]，以及促使環氧樹脂和熱化劑間反應之催化劑的樹脂混合物，稀釋樹脂混合物於溶劑中以形成樹脂清漆，用樹脂漆含浸玻璃纖維體，再乾燥以部份地熱化該含浸樹脂體，因而形成 B 一段熱化預浸物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

附註：本案已向

國(地區)申請專利，申請日期：

案號：

六、申請專利範圍

附件 1(a):

第 81106640 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

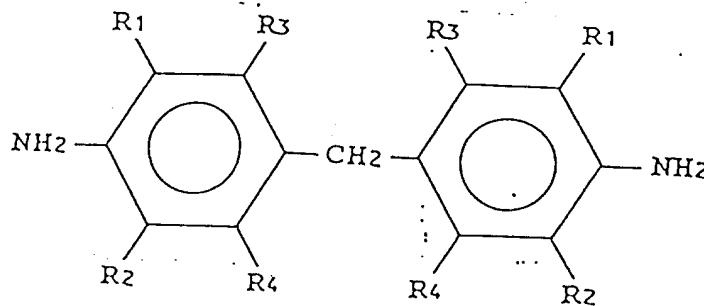
民國 82 年 3 月修正

1. 一種含浸環氧樹脂之玻璃纖維體預浸物的製造方法，該方法包括以下步驟：

製備以下各成份之樹脂混合物：

(1) 具有至少 2 個環氧基團之環氧樹脂；

(2) 由雙氰胺和下式所示經鹵化二胺基二苯基甲烷衍生物所組成之熟化劑：



式中， R_1 示氫原子或 $C_1 - C_4$ 烷基， R_2 示鹵原子或 $C_1 - C_4$ 烷基，每一 R_3 和 R_4 各別示 $C_1 - C_4$ 烷基，氫原子或鹵原子，且 R_3 和 R_4 中至少一者示鹵原子；以及

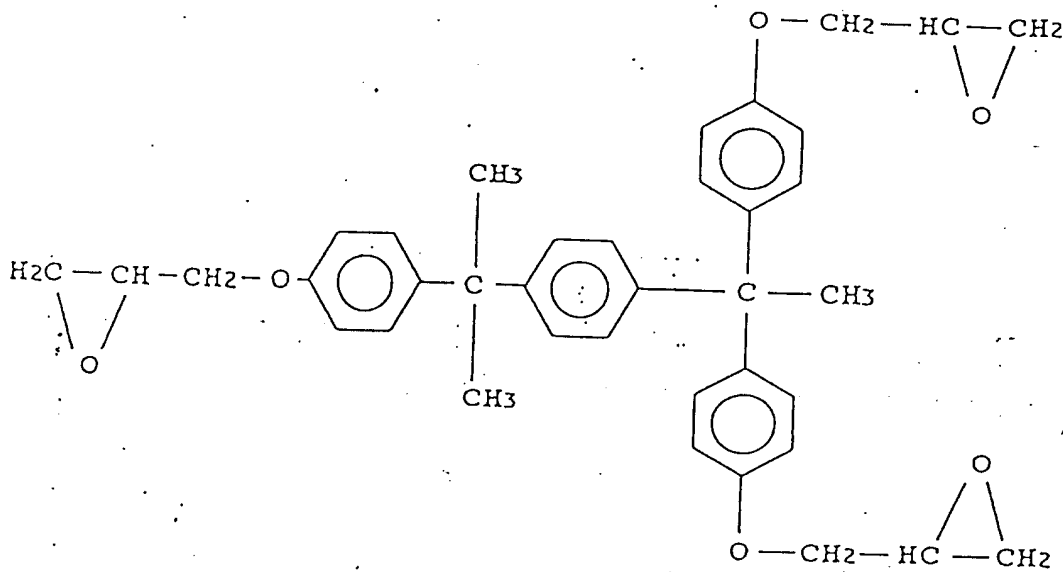
(3) 該環氧樹脂和該熟化劑間反應用之催化劑；
稀釋該樹脂混合物於溶劑中以形成樹脂清漆；
用該樹脂清漆含浸玻璃纖維體；以及
乾燥以部份熟化樹脂含浸體成為該預浸物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該熟化劑

六、申請專利範圍

分別包含 0.1 - 0.5 當量該雙氰胺和 0.1 - 0.8 當量之該經鹵化二胺基二苯基甲烷（以該環氧樹脂之一個環氧基團為基準）而使該熟化劑之併入總數量為 0.8 - 1.2 當量（以該環氧樹脂之一個環氧基團為基準）。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該環氧樹脂係為經溴化之 3-官能基環氧樹脂，其基本上由四溴基雙酚 A，雙酚 A 型環氧樹脂和下式所示之環氧樹脂所組成：



4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該熟化劑基本上由雙氰胺及 2, 2', 3, 3'-四氯基-4, 4'-二胺基二苯基甲烷所組成。

5. 一種含浸環氧樹脂之玻璃纖維體預浸物之製造方法，該方法包括以下步驟：

製備下列各成份之樹脂混合物：

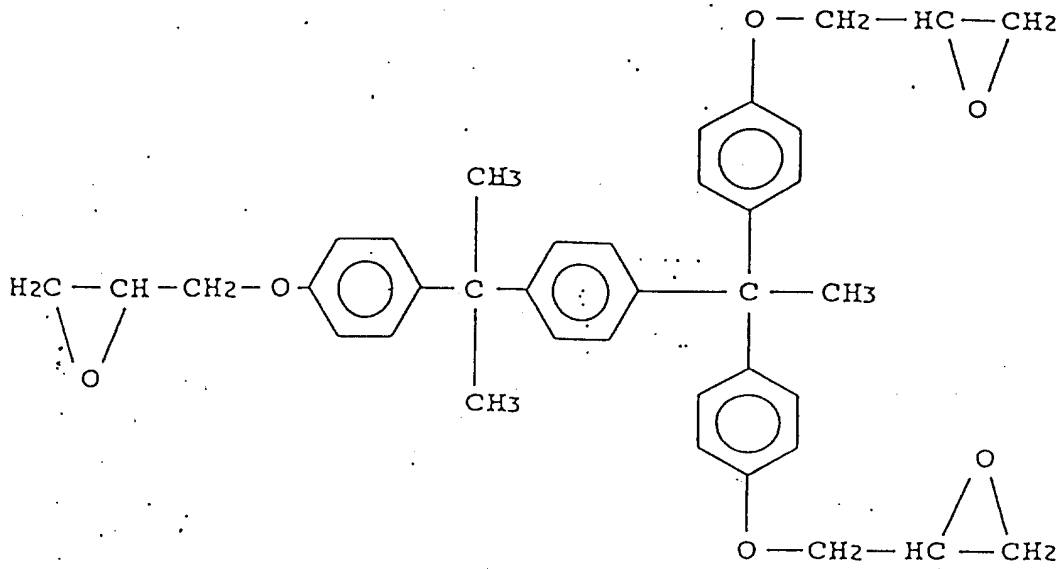
(1) 經溴化之 3-官能基環氧樹脂，其基本上由四溴基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

六、申請專利範圍

雙酚 A，雙酚 A 型環氧樹脂及下式所示之環氧樹脂所組成



(2) 雙氰胺及雙(4-胺基-2-氯基-3,5-二乙基苯基)甲烷或2,2',3,3'-四氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷二者中之任一者作為熟化劑；以及

(3) 2-乙基-4-甲基咪唑催化劑；

稀釋樹脂混合物於溶劑中以形成樹脂清漆；

用該樹脂清漆含浸玻璃纖維體；以及

乾燥以部份熟化樹脂含浸體成為該預浸物。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該熟化劑係在併入該環氧樹脂及該催化劑之前先溶入溶劑中。