



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201529577 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：103141356

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C07D487/04 (2006.01)

C08G59/66 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08K5/37 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

H05K3/46 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/29 日本

2013-248201

2014/02/27 日本

2014-037310

(71)申請人：四國化成工業股份有限公司 (日本) SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：熊野岳 KUMANO, TAKESHI (JP)；武田琢磨 TAKEDA, TAKUMA (JP)；溝部昇
MIZOBE, NOBORU (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 62 頁

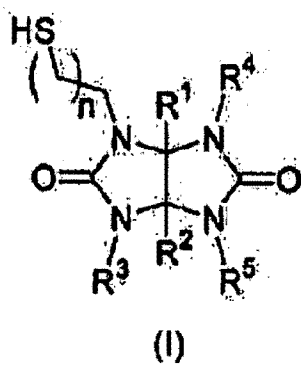
(54)名稱

巰基烷基甘脲類及其利用

MERCAPTOALKYLGLYCOLURILS USE THEREOF

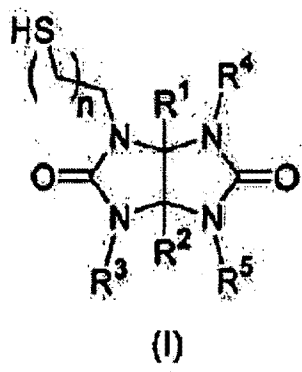
(57)摘要

如採用本發明，則可提供通式(I)表示之巰基烷基甘脲類，



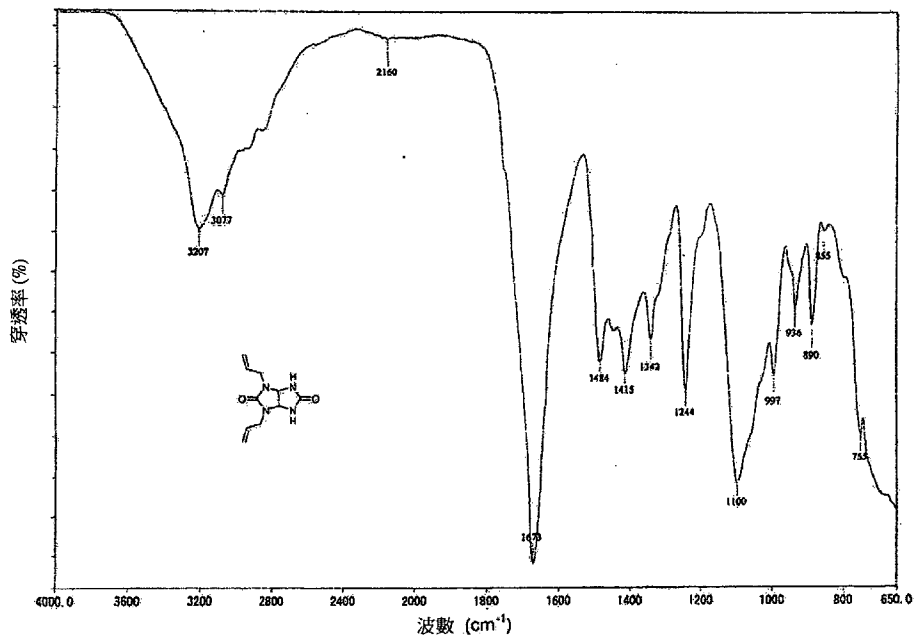
(式中，n 表示 0、1 或 2， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、低級烷基或苯基， R^3 、 R^4 以及 R^5 分別獨立表示氫原子、或者選自巰基甲基、2-巰基乙基，以及 3-巰基丙基之巰基烷基。)。再者，如採用本發明，則可提供環氧樹脂及含有上述通式(I)表示之巰基烷基甘脲類之環氧樹脂組成物或使用其等之層壓板或多層印刷電路板之製造方法。

This invention provides mercaptoalkylglycolurils represented by the following formula (1)

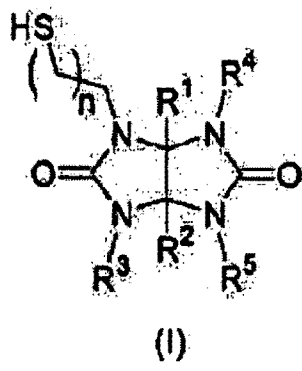


wherein n represents an integral of 0, 1 or 2, R¹ and R² respectively independently represents a hydrogen atom, lower alkyl group or phenyl group, R³, R⁴ and R⁵ respectively independently represents either a hydrogen atom or a mercaptoalkyl group selected from the group consisting of a mercaptomethyl group, 2-mercaptoethyl group and 3-mercaptopropyl group. Furthermore, the present invention also provides an epoxy resin composition containing the mercaptoalkylglycolurils represented by above formula (1), and a method for making a laminate or a multilayer printed circuit board using such composition.

由於本案的圖式皆為 IR 光譜，並非本案的代表圖。
故本案無指定代表圖。



第1圖



201529577

發明摘要

※申請案號：103/4/356

※申請日：103.11.28

※IPC分類：

C07D487/04(2006.01)
 C08G59/66(2006.01)
 C08L63/00(2006.01)
 C08K5/37(2006.01)
 C09J163/00(2006.01)
 C09J11/06(2006.01)
 C09K3/10(2006.01)
 C08J5/24(2006.01)
 H05K3/46(2006.01)
 H05K1/03(2006.01)

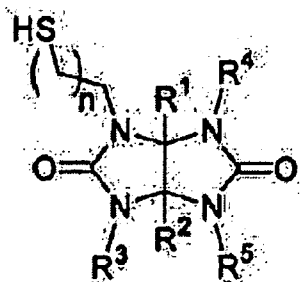
【發明名稱】(中文/英文)

巯基烷基甘脲類及其利用

MERCAPTOALKYLGLYCOURILS USE THEREOF

【中文】

如採用本發明，則可提供通式(I)表示之巯基烷基甘脲類，

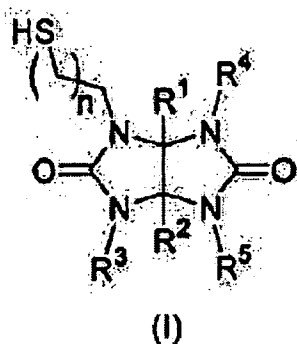


(I)

(式中，n 表示 0、1 或 2， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、低級烷基或苯基， R^3 、 R^4 以及 R^5 分別獨立表示氫原子、或者選自巯基甲基、2-巯基乙基，以及 3-巯基丙基之巯基烷基。)。再者，如採用本發明，則可提供環氧樹脂及含有上述通式(I)表示之巯基烷基甘脲類之環氧樹脂組成物或使用其等之層壓板或多層印刷電路板之製造方法。

【英文】

This invention provides mercaptoalkylglycolurils represented by the following formula (1)



wherein n represents an integral of 0, 1 or 2, R^1 and R^2 respectively independently represents a hydrogen atom, lower alkyl group or phenyl group, R^3 , R^4 and R^5 respectively independently represents either a hydrogen atom or a mercaptoalkyl group selected from the group consisting of a mercaptomethyl group, 2-mercaptoethyl group and 3-mercaptopropyl group. Furthermore, the present invention also provides an epoxy resin composition containing the mercaptoalkylglycolurils represented by above formula (1), and a method for making a laminate or a multilayer printed circuit board using such composition.

【本代表圖之符號簡單說明】：

故本案無指定代表圖。

*S[CH2]n[CH2]N1C(=O)N(R1)C(=O)N(R2)C(=O)N(R3)C(=O)N1R4

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

巯基烷基甘脲類及其利用

MERCAPTOALKYLGLYCOURILS USE THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明有關新型的巯基烷基甘脲類及其利用，特別是有關：上述巯基烷基甘脲類之作爲環氧樹脂用硬化劑之利用，及含有巯基烷基甘脲類之環氧樹脂組成物，以及此種環氧樹脂組成物之利用。

【0002】 依據本發明之環氧樹脂組成物的利用之一爲有關含有其環氧樹脂組成物之接著劑(adhesive)及密封劑(sealant)。

再者，依據本發明之環氧樹脂組成物的其他利用，爲由於其環氧樹脂組成物係適於作爲使高耐熱性及因氧化劑所引起之糙化性並存之層間絕緣材用環氧樹脂組成物之故，有關使用其環氧樹脂組成物所得之接著膜及預浸體(prepreg)，及使用此等所成之層壓板(laminate)及多層印刷電路板，再者，此等層壓板及多層印刷電路板之製造方法，特別是有關將導體電路層與絕緣層交替層壓之堆積(build-up)方式的多層電路板之製造方法。

【先前技術】

【0003】 甘脲類係一種在環構造中具有 4 個尿素系氮之雜環化合物，一般利用上述尿素系氮的反應性，而用

為種種用途或新型的功能性化合物之製造者。

例如一般所知，使甘脲類與如二甲氧乙醛般之醛類進行反應後作成胺基塑料樹脂，並將此作為纖維素(cellulose)用之交聯劑使用(參考專利文獻 1)。

【0004】 又，一般所知，將含有包含乙酸乙烯酯與乙烯與自交聯性單體之共聚物(co-polymer)及四羥甲基甘脲類之乳膠(emulsion)作為不織布之用的黏合劑(binder)使用(參考專利文獻 2)。一般亦周知，作為使本身為水溶性高分子抗菌劑之聚六亞甲基雙胍化合物固定黏合於纖維之用的交聯劑使用(參考專利文獻 3)。

另一方面，分子中具有複數個富有反應性之烯丙基之化合物，例如，三烯丙基異氰酸酯類係作為合成樹脂或合成橡膠的交聯劑而周知者，同樣，發揮作為合成樹脂或合成橡膠的交聯劑功能之分子中具有 4 個烯丙基之四烯丙基甘脲類亦為一般所知者(參考專利文獻 4)。

【0005】 亦知分子內具有複數個硫醇基之化合物係作為例如環氧樹脂的硬化劑。例如，曾經提案一種環氧樹脂組成物，其係包含使用聚硫醇化合物作為硬化劑，同時將胺類與環氧化合物之反應生成物作為硬化促進劑(hardening promoter)。一般認為，此種環氧樹脂組成物可使作業時間較長，並且，於較低溫下迅速硬化者(參考專利文獻 5)。

又，亦曾經提案一種環氧樹脂組成物，係包含分子內具有 1 個以上的異氰酸酯基之異氰酸酯化合物與分子內至

少具有 1 個 1 級及／或 2 級胺基之化合物的反應生成物作為硬化促進劑者，一般認為，此種環氧樹脂組成物亦使作業時間較長，且具有優異的硬化性者(參考專利文獻 6)。

再者，由於亦稱為三硫醇基異氰脲酸酯之三(3-巰基丙基)異氰脲酸酯係在分子內不具有酯基，因而提案一種能賦予耐水性優異的環氧樹脂硬化物之硬化劑(參考專利文獻 7)。

【0006】 甘脲類的至少 1 個氮原子上的氫原子經巰基烷基所取代之化合物，係例如，作為新型的含硫化合物的合成中間體等使用，又，作為如環氧樹脂用稀釋劑或可撓性賦予劑般的變性劑使用，再者，亦期待作為環氧樹脂用硬化劑使用。然而，至今尚未發現甘脲類的至少 1 個氮原子上之氫原子經巰基烷基所取代之如此的化合物。

另一方面，作為環氧樹脂組成物的重要用途之一，係有多層印刷電路板方面之使用。就多層印刷電路板而言，近年來，作為多層印刷電路板之製造方法，將有機絕緣層交替層壓於內層電路板的導體層上之堆積方式的製造技術正受矚目。例如揭示一種在形成有電路之內層電路板上塗佈環氧樹脂組成物，使其加熱硬化後，藉由糙化劑於表面形成凹凸的糙化面，再於該糙化面藉由鍍覆而形成導體層之多層印刷電路板之製造方法(參考專利文獻 8 及 9)。

又，亦揭示一種在塗佈底塗接著劑並暫時乾燥後，黏貼膜狀加成性接著劑使其加熱硬化，藉由鹼性氧化劑使其糙化，再藉由鍍覆而形成導體層之多層印刷電路板之製造

方法(參考專利文獻 10)。

【0007】 在此等用途所使用之環氧樹脂組成物中，作為硬化劑，一般係使用例如，二氰二胺或咪唑化合物般的胺系硬化劑。然而，隨著近年來的封裝密度之增大，與層壓板同樣，對堆積方式的層間絕緣材，亦盼望開發一種較以往者更具優異耐熱性之硬化劑。

於是，揭示一種使用含三嗪構造之苯酚(phenol)系硬化劑，並使高耐熱性及因氧化劑所引起之糙化性共存之層間絕緣材用環氧樹脂組成物(參考專利文獻 11)。

然而，由於上述環氧樹脂組成物，係將橡膠成分等的糙化成分作為必需者，故於需要更微細的精密圖型化，或絕緣層的薄膜化之領域，會有耐熱性及電絕緣性之問題產生。又，由於最近的環境問題，如使用作為阻燃性環氧樹脂所矚目之含磷原子之環氧樹脂以取代溴系環氧樹脂時，如為既有的樹脂組成物，則難於獲得良好的糙化面，而有爾後的鍍覆導體層之剝離強度較弱之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻 1] 日本特開平 8-67729 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 2-261851 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 7-82665 號公報

[專利文獻 4] 日本特開平 11-171887 號公報

[專利文獻 5] 日本特開平 6-211969 號公報

[專利文獻 6] 日本特開平 6-211970 號公報

[專利文獻 7] 日本特開 2012-153794 號公報

[專利文獻 8] 日本特開平 7-304931 號公報

[專利文獻 9] 日本特開平 7-304933 號公報

[專利文獻 10] 日本特開平 8-64960 號公報

[專利文獻 11] 日本特開平 11-1547 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

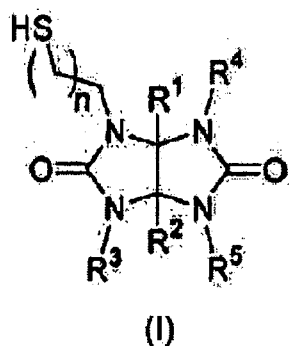
【0009】 本發明乃鑑於如上述情況，其目的係提供一種新型的巯基烷基甘脲類及其利用，特別是作為環氧樹脂用的變性劑，例如，稀釋劑或可撓性賦予劑，以及硬化劑之利用，和含有上述巯基烷基甘脲類之環氧樹脂組成物，以及，含有此種環氧樹脂組成物之接著劑及密封劑。

特別是，本發明之目的係作為上述環氧樹脂組成物之利用，提供一種含有上述巯基烷基甘脲類，且能製得耐熱性及與鍍覆導體層之間的密貼性優異的硬化物之環樹脂組成物。

再者，本發明，如上所述，其目的係提供使用能製得耐熱性及與鍍覆導體層之間的密貼性優異的硬化物之環樹脂組成物所得之接著膜，預浸體、層壓板與多層印刷電路板、此等層壓板與多層印刷電路板之各個的製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0010】 如採用本發明，則可提供一種下述通式(I)表示之巯基烷基甘脲類，



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、低級烷基或苯基， R^3 、 R^4 以及 R^5 分別獨立表示氫原子、或者選自巰基甲基、2-巰基乙基以及 3-巰基丙基之巰基烷基， n 為 0、1 或 2。)

【0011】 如採用本發明，則提供一種作為上述巰基烷基甘脲類之利用，係由此所形成之環氧樹脂用硬化劑。

又，如採用本發明，則提供一種作為上述巰基烷基甘脲類之利用，係含有環氧樹脂及上述巰基烷基甘脲類之環氧樹脂組成物。

再者，如採用本發明，則提供一種含有環氧樹脂及上述巰基烷基甘脲類以及硬化促進劑之環氧樹脂組成物。

如採用本發明，則作為上述硬化促進劑，較佳為採用：胺類、胺類與環氧化合物之反應生成物、分子內具有 1 個以上之異氰酸酯基之異氰酸酯化合物與分子內至少具有 1 個一級及／或二級胺基之化合物之反應生成物的 1 種以上。

除了上述之外，如採用本發明，則可提供含有上述環氧樹脂組成物之接著劑及密封劑。

【0012】 再者，如採用本發明，則由於上述環氧樹脂具有能賦予耐熱性及與鍍覆導體層之間的密貼性優異的

硬化物之特性，故作為此種環氧樹脂組成物之利用，可提供：

(1)一種接著膜，係包含支撐底膜及經形成於其上之上述環氧樹脂組成物的薄膜、

(2)一種預浸體，係包含：包含纖維之片狀強化基材，及含浸於此之上述環氧樹脂組成物的半硬化物者、

(3)一種多層印刷電路板，係於上述環氧樹脂組成物的硬化物之糙化面形成鍍覆導體層，而另一面則密貼於經圖型加工之內層電路基板後經層壓所成者、

(4)一種多層印刷電路板，係將上述環氧樹脂組成物塗佈於經圖型加工之內層電路基板上，並使其加熱硬化後，將所得硬化物的表面藉由氧化劑而加以糙化，並藉由鍍覆而於其糙化面形成導體層所得者、

(5)一種多層印刷電路板，係將上述接著膜對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓，接著，將支撐底膜加以剝離，或者，不加以剝離之下，使環氧樹脂組成物加熱硬化後，藉由氧化劑使所得硬化物表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆而形成導體層所得者、

(6)一種多層印刷電路板，係將上述預浸體對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓使其一體化後，藉由氧化劑使該預浸體表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆而形成導體層所得者、

(7)一種多層印刷電路板之製造方法，係包含將上述環氧樹脂組成物塗佈於經圖型加工之內層電路基板，並使其

加熱硬化後，藉由氧化劑使所得硬化物表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆形成導體層者、

(8)一種多層印刷電路板之製造方法，係包含將上述接著膜對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓，接著，將支撐底膜加以剝離，或者，不加以剝離之下，使環氧樹脂組成物加熱硬化後，藉由氧化劑使所得硬化物表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆形成導體層者、

(9)一種多層印刷電路板之製造方法，係包含將上述預浸體對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓以使其一體化後，藉由氧化劑使該預浸體表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆形成導體層者、

(10)一種層壓板，係將上述環氧樹脂組成物塗佈於兩面鍍銅層壓板的銅箔蝕空之面或裸面板之至少一邊的面，並加熱硬化後所得者、

(11)一種層壓板，係將上述接著膜對兩面鍍銅層壓板的銅箔蝕空之面或裸面板之至少一邊的面，在加壓、加熱條件下進行層壓，需要時，將支撐底膜加以剝離、加熱硬化後所得者、

(12)一種層壓板，係將上述預浸體對兩面鍍銅層壓板的銅箔蝕空之面或裸面板之至少一邊的面，在加壓、加熱條件下進行層壓所得者、

(13)一種層壓板，係將上述預浸體在加壓、加熱條件下進行層壓所得者。

[發明之效果]

【0013】 本發明之巰基烷基甘脲類，係甘脲類所具有之 4 個氮原子上的氫原子中之至少 1 個氫原子經巰基烷基所取代之新型化合物。

因而，此種化合物可作為新型的含硫化合物的合成中間體使用，又，如前所述，利用與環氧基之反應性，可作為環氧樹脂用的變性劑或硬化劑使用。

特別是，本發明之較佳為，分子中具有 2 個以上之巰基烷基者，係例如，可作為環氧樹脂用硬化劑使用。例如，由於 1,3,4,6-四(巰基烷基)甘脲類係 4 官能性，故可製得較採用以往 2 官能性或 3 官能性的硬化劑時之交聯密度為高的環氧樹脂硬化物，因而，可製得，例如，硬度、耐熱性、耐濕性等更優異的環氧樹脂硬化物。

又，由於本發明之巰基烷基甘脲類在分子中不具有酯基，故可製得較以往的聚硫醇類之耐水解性優異的環氧樹脂硬化物，因而，含有本發明之巰基烷基甘脲類，即可製得強度、耐熱性、耐濕性等優異的接著劑及密封劑。

再者，含有本發明之巰基烷基甘脲類之環氧樹脂組成物，可製得耐熱性及與鍍覆導體層之間的密貼性優異的硬化物，故可適用於例如層壓板或多層印刷電路板之製造。

【圖式簡單說明】

【0014】

第 1 圖係 1,3-二烯丙基甘脲之 IR 光譜。

第 2 圖係 1,3-雙(3-巰基丙基)甘脲之 IR 光譜。

第 3 圖係 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲之 IR 光譜。

第 4 圖係 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲之 IR 光譜。

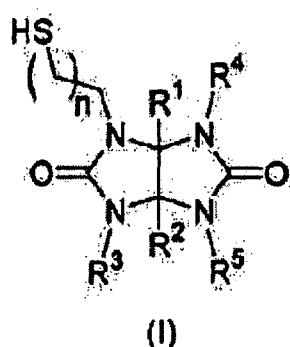
第 5 圖係 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲之 IR 光譜。

【實施方式】

[發明之最佳實施形態]

【0015】 (巰基烷基甘脲類)

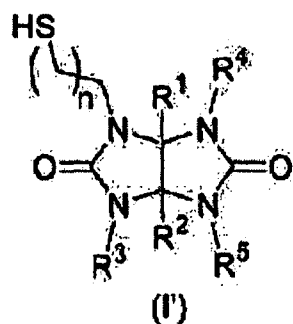
本發明之巰基烷基甘脲類係下述通式(I)表示者，



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、低級烷基或苯基， R^3 、 R^4 及 R^5 分別獨立表示氫原子、或者選自巰基甲基、2-巰基乙基及 3-巰基丙基之巰基烷基， n 為 0、1、或 2。)

於上述通式(I)表示之巰基烷基甘脲類中，如 R^1 或 R^2 為低級烷基時，其低級烷基，通常，係碳原子數 1 至 5，較佳為 1 至 3，最佳為 1，亦即甲基。

【0016】 又，本發明之巰基烷基甘脲類，較佳為下述通式(I')所示者，



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、低級烷基或苯基， R^3 、 R^4 及 R^5 分別獨立表示氫原子、或者與上述通式(I')中的部分通式



相同的巰基烷基， n 為 0、1 或 2。)。

亦即，於本發明中，於上述通式(I')表示之巰基烷基甘脲類中，如 R^3 、 R^4 、及 R^5 之中的 1 個、2 個或 3 個為巰基烷基時，以上述通式(I')表示之巰基烷基甘脲類所具有之巰基烷基全部相同者為佳。

【0017】 因而，作為本發明之巰基烷基甘脲類之較佳的具體例，可例舉：

- 1-巰基甲基甘脲、
- 1-(2-巰基乙基)甘脲、
- 1-(3-巰基丙基)甘脲、
- 1,3-雙(巰基甲基)甘脲、
- 1,3-雙(2-巰基乙基)甘脲、
- 1,3-雙(3-巰基丙基)甘脲、
- 1,4-雙(巰基甲基)甘脲、

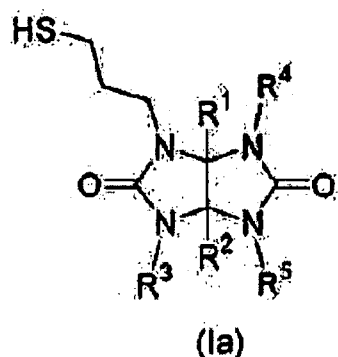
1,4-雙(2-巰基乙基)甘脲、
 1,4-雙(3-巰基丙基)甘脲、
 1,6-雙(巰基甲基)甘脲、
 1,6-雙(2-巰基乙基)甘脲、
 1,6-雙(3-巰基丙基)甘脲、
 1,3,4-三(巰基甲基)甘脲、
 1,3,4-三(2-巰基乙基)甘脲、
 1,3,4-三(3-巰基丙基)甘脲、
 1,3,4,6-四(巰基甲基)甘脲、
 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲、
 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲、
 1-巰基甲基-3a-甲基甘脲、
 1-巰基甲基-6a-甲基甘脲、
 1-(2-巰基乙基)-3a-甲基甘脲、
 1-(2-巰基乙基)-6a-甲基甘脲、
 1-(3-巰基丙基)-3a-甲基甘脲、
 1-(3-巰基丙基)-6a-甲基甘脲、
 1,3-雙(巰基甲基)-3a-甲基甘脲、
 1,3-雙(2-巰基乙基)-3a-甲基甘脲、
 1,3-雙(3-巰基丙基)-3a-甲基甘脲、
 1,4-雙(2-巰基甲基)-3a-甲基甘脲、
 1,4-雙(2-巰基乙基)-3a-甲基甘脲、
 1,4-雙(3-巰基丙基)-3a-甲基甘脲、
 1,6-雙(巰基甲基)-3a-甲基甘脲、

1,6-雙(巰基甲基)-6a-甲基甘脲、
 1,6-雙(2-巰基乙基)-3a-甲基甘脲、
 1,6-雙(2-巰基乙基)-6a-甲基甘脲、1,6-雙(3-巰基丙基)-3a-
 甲基甘脲、
 1,6-雙(3-巰基丙基)-6a-甲基甘脲、
 1,3,4-三(巰基甲基)-3a-甲基甘脲、
 1,3,4-三(巰基甲基)-6a-甲基甘脲、
 1,3,4-三(2-巰基乙基)-3a-甲基甘脲、
 1,3,4-三(2-巰基乙基)-6a-甲基甘脲、
 1,3,4-三(3-巰基丙基)-3a-甲基甘脲、
 1,3,4-三(3-巰基丙基)-6a-甲基甘脲、
 1,3,4,6-四(巰基甲基)-3a-甲基甘脲、
 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)-3a-甲基甘脲、
 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)-3a-甲基甘脲、
 1-巰基甲基-3a,6a-二甲基甘脲、
 1-(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1-(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3-雙(巰基甲基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3-雙(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3-雙(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,4-雙(巰基甲基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,4-雙(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,4-雙(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,6-雙(巰基甲基)-3a,6a-二甲基甘脲、

1,6-雙(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,6-雙(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3,4-三(巰基甲基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3,4-三(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3,4-三(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3,4,6-四(巰基甲基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、
 1-巰基甲基-3a,6a-二苯基甘脲、
 1-(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1-(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3-雙(巰基甲基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3-雙(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3-雙(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,4-雙(巰基甲基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,4-雙(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,4-雙(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,6-雙(巰基甲基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,6-雙(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,6-雙(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3,4-三(巰基甲基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3,4-三(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3,4-三(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3,4,6-四(巰基甲基)-3a,6a-二苯基甘脲、

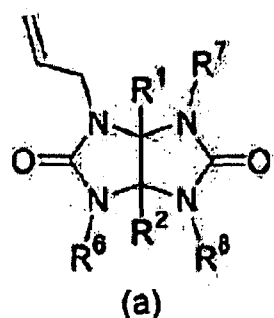
1,3,4,6-四(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
1,3,4,6-四(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、
等。

【0018】 本發明之前述通式(I)表示之巰基烷基甘脲類之中， n 為 2 者，亦即，下述通式(Ia)



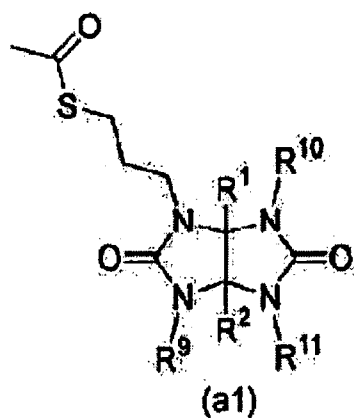
(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^3 、 R^4 及 R^5 分別獨立表示氫原子、或 3-巰基丙基。)

表示之 3-巰基丙基甘脲類，係對通式(a)



(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立表示氫原子或烯丙基。)

表示之烯丙基甘脲類，必要時，於適當的溶劑中，在催化劑的存在下，使硫乙酸進行加成反應後，得到作為反應生成物之通式(a1)



(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立表示氫原子或 3-乙醯基硫丙基。)

表示之硫乙酸酯，接著，將此反應生成物，必要時，在適當的溶劑中，使用硼氫化物加以還原即可製得。

【0019】 於上述烯丙基甘脲類(a)與硫乙酸之反應中，硫乙酸，係對烯丙基甘脲類(a)所具有之烯丙基，通常，按 1.0 至 3.0 當量的比例使用，較佳為按 1.0 至 1.5 當量的比例使用。

上述烯丙基甘脲類(a)與硫乙酸之反應，係在催化劑的存在下進行。作為其催化劑而言，係以偶氮雙異丁腈或過氧化苯甲醯為適用。此種催化劑，係對烯丙基甘脲類(a)所具有之烯丙基，按 0.001 至 0.2 當量的比例使用，較佳為按 0.005 至 0.2 當量的比例使用。

於上述烯丙基甘脲類(a)與硫乙酸之反應中，如採用溶劑時，在不妨礙反應之範圍內則並不特別加以限制，而可例舉：水、如甲醇、乙醇、異丙醇的醇類，如己烷、庚烷的脂肪族烴類，如丙酮、2-丁酮的酮類，如乙酸乙酯、乙酸丁酯的酯類，如苯、甲苯、二甲苯的芳香族烴類，如二

氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯三氟甲烷、二氯乙烷、氯苯、二氯苯的鹵烴類，如二乙基醚、二異丙基醚、四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚的醚類，如甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、六甲基磷醯胺的醯胺類，如二甲基亞砷的亞砷類等。此種溶劑，可以單獨，或者組合二種以上之方式使用。

上述烯丙基甘脲類(a)與硫乙酸之間的反應，通常在-10至150℃的範圍的溫度下實施，較佳為在0℃至100℃的範圍的溫度下實施。又，反應時間，雖然因反應溫度之不同而有所不同，惟通常，為在1至48小時的範圍，較佳為1至24小時的範圍。

在上述烯丙基甘脲類(a)與硫乙酸之間的反應結束後，並從所得反應混合物餾除過剩的硫乙酸及溶劑後，將作為殘留物所得之前述反應生成物，必要時，可在適當的溶劑中，使用硼氫化物加以還原，又，亦可將所得反應混合物，必要時，直接在適當的溶劑中，供為藉由硼氫化物之還原處理之用。

【0020】 作為上述硼氫化物，例如可使用：硼氫化鈉、硼氫化鉀、硼氫化鋰、硼氫化鈣、硼氫化鎂等。此等硼氫化物，係對所用之烯丙基甘脲類所具有之烯丙基，按0.5至10當量的比例使用，較佳為按1.0至4.0當量的比例使用。

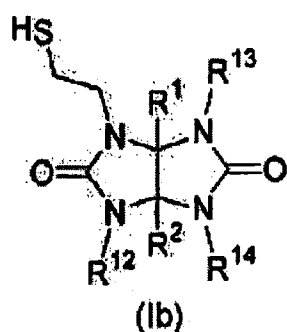
於藉由上述烯丙基甘脲(a)與硫乙酸之間的反應所得

反應生成物的硼氫化物之還原處理中，如採用溶劑時，在不妨礙反應之範圍內，並不特別加以限制，惟例如，可使用和上述烯丙基甘脲類(a)與硫乙酸之間的反應中所用之溶劑相同的溶劑。

藉由上述硼氫化物之還原處理，通常，在 0℃ 至 150℃ 的範圍實施，較佳為在室溫至 100℃ 的範圍實施。又，反應時間，雖然因反應溫度而有所不同，惟通常，為在 1 至 24 小時的範圍，較佳為在 1 至 12 小時的範圍。

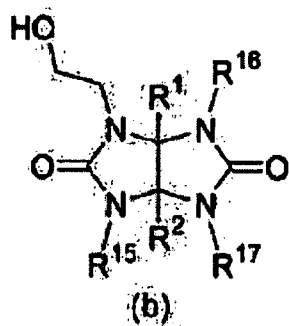
在藉由上述硼氫化物之還原處理之後，從所得反應混合物，例如，可藉由萃取操作而獲得目的之巰基烷基甘脲類。必要時，再可藉由水等的溶劑之清洗或活性碳處理等而精製目的之巰基烷基甘脲類。

【0021】 以上述通式(I)表示之本發明之巰基烷基甘脲類之中，n 為 1 者，亦即，通式(Ib)



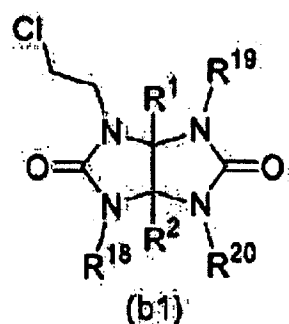
(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 分別獨立表示氫原子或 2-巰基乙基。)

表示之 2-乙基巰基甘脲類，係對通式(b)



(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 分別獨立表示氫原子或 2-羥基乙基。)

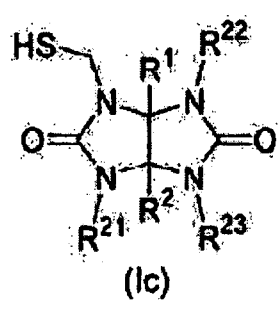
表示之 2-羥基乙基甘脲類(b)，必要時，於適當的溶劑中，使亞硫醯氯反應，以製得通式(b1)



(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 分別獨立表示氫原子或 2-氯乙基。)

表示之反應生成物，亦即，2-氯乙基甘脲類，接著，將此反應生成物，必要時，在適當的溶劑中，使用三硫碳酸二鈉加以處理，並將氯原子取代為巰基即可製得。

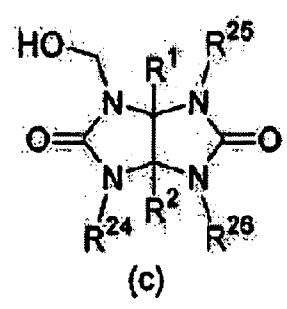
【0022】 同樣，以前述通式(I)表示之本發明之巰基烷基甘脲類之中， n 為 1 者，亦即，通式(Ic)



(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 分別獨立表示氫原子或巰基甲基。)

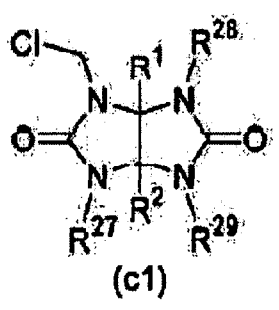
表示之巰基甲基甘脲類，亦可藉由與 2-乙基巰基甘脲類相同的方法而製得。

【0023】 亦即，上述巰基甲基甘脲類，係對通式(c)



(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^{24} 、 R^{25} 及 R^{26} 分別獨立表示氫原子或羥基甲基。)

表示之羥基甲基甘脲類(c)，必要時，於適當的溶劑中，使亞硫醯氯反應，製得通式(c1)



(式中， R^1 及 R^2 係與前述者相同， R^{27} 、 R^{28} 及 R^{29} 分別獨立表示氫原子或氯甲基。)

表示之反應生成物，亦即，氯甲基甘脲類，接著，將此反

應生成物，必要時，在適當的溶劑中，使用三硫碳酸二鈉加以處理，並將氮原子取代為巰基即可製得。

【0024】 於上述 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)與亞硫醢氮之反應中，亞硫醢氮，係對 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)所具有之羥基，通常，按 1.0 至 10.0 當量的比例使用，較佳為按 1.0 至 3.0 當量的比例使用。

於上述 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)與亞硫醢氮之反應中，如採用溶劑時，在不妨礙反應之範圍內則並不特別加以限制，而可例舉：如己烷、庚烷般的脂肪族烴類，如丙酮、2-丁酮般的酮類，如乙酸乙酯、乙酸丁酯般的酯類，如苯、甲苯、二甲苯般的芳香族烴類，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯三氟甲烷、二氯乙烷、氯苯、二氯苯般的鹵烴類、二乙基醚、二異丙基醚、四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚般的醚類，如甲醢胺、N,N-二甲基甲醢胺、N,N-二甲基乙醢胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、六甲基磷醢胺般的醢胺類，如二甲基亞砷般的亞砷類等。此等溶劑，可以單獨、或者組合 2 種以上方式使用。

上述 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)與亞硫醢氮之反應，通常，係在 -10 至 150℃ 的範圍的溫度下實施，較佳為在 0℃ 至 100℃ 的範圍的溫度下實施。又，反應時間，雖然因反應溫度而有所不同，惟通常，為在 1 至 24 小時的範圍，較佳為 1 至 6 小時的範圍。

在上述 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)與亞硫醯氯之間的反應結束後，並從所得反應混合物餾除過剩的亞硫醯氯及溶劑後，將作為殘留物所得之反應生成物，必要時，可在適當的溶劑中，使用三硫碳酸二鈉加以處理，又，亦可在上述 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)與亞硫醯氯之間的反應結束後，將所得反應混合物，必要時，直接在適當的溶劑中，供為藉由三硫碳酸二鈉之處理之用。

上述三硫碳酸二鈉，係對所用之 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)所具有之羥基，按 1.0 至 10 當量的比例使用，較佳為按 1.0 至 4.0 當量的比例使用。

【0025】 於藉由上述 2-羥基乙基甘脲類(b)或者羥基甲基甘脲類(c)與亞硫醯氯之間的反應所得反應生成物的三硫碳酸二鈉之處理中，如採用溶劑時，在不妨礙反應之範圍內，並不特別加以限制，惟例如，可使用和前述烯丙基甘脲類(a)與硫乙酸之間的反應中所用之溶劑相同的溶劑。

藉由上述三硫碳酸二鈉之處理，通常，在 0℃ 至 150℃ 的範圍實施，較佳為在室溫至 100℃ 的範圍實施。又，反應時間，雖然因反應溫度而有所不同，惟通常為在 1 至 24 小時的範圍，較佳為在 1 至 9 小時的範圍。

在藉由上述三硫碳酸二鈉之處理之後，從所處理之混合物，例如，可藉由萃取操作而獲得目的之巯基烷基甘脲類。必要時，可再藉由水等的溶劑之清洗或活性碳處理等

而精製目的之巰基烷基甘脲類。

本發明之巰基烷基甘脲類，如前述，係由於除了新型的含硫化合物的合成中間體之外，尚具有與環氧基之間的反應性，故作為環氧樹脂用的變性劑，例如，稀釋劑或可撓性賦予劑，以及硬化劑為有用。

【0026】（環氧樹脂組成物）

以下，就含有本發明之巰基烷基甘脲類之環氧樹脂組成物加以說明。

本發明之環氧樹脂組成物，含有前述通式(I)表示之巰基烷基甘脲類、較佳為再含有硬化促進劑。

【0027】 上述硬化促進劑係可使用：包含胺類之硬化促進劑、包含胺類與環氧化合物的反應生成物之硬化促進劑、包含分子內具有 1 個以上的異氰酸酯基之化合物與分子內至少具有 1 個一級及／或二級胺基之化合物的反應生成物之硬化促進劑等。此等的硬化促進劑，可以單獨使用，或者併用 2 種以上。

本發明之環氧樹脂組成物，較佳為作為硬化劑而包含分子中具有 2 個以上之巰基烷基之巰基烷基甘脲類，亦即，前述通式(I)表示的巰基烷基甘脲類之中，分子中具有 2 個以上的巰基烷基者，再者，較佳為含有硬化促進劑。

【0028】 特別是，按照本發明之一例，作為硬化劑而含有 1,3,4,6-四(巰基烷基)甘脲類之環氧樹脂組成物，不僅係耐水解性優異者，且較以往習知之環氧樹脂組成物為交聯密度更高的環氧樹脂硬化物，因而，例如，在硬度、

耐熱性、耐濕性等更為優異，並且可製得與鍍覆導體層之間的密貼性亦優異的環氧樹脂硬化物。

本發明之環氧樹脂組成物中，本發明之前述巰基烷基甘脲類，可按 SH 當量數／環氧基當量數比能成為 0.1 至 3.0 之範圍，較佳為 0.5 至 2.0 之範圍，最佳為 0.5 至 1.2 之方式使用。

【0029】 通常，環氧樹脂，如以代表性而言，係指如由雙酚 A 與表氯醇之間的反應所得之聚縮水甘油醚般，平均每分子具有 2 個以上的環氧基之低分子量預聚合物之意，惟於本發明中，環氧樹脂係指平均每分子具有 2 個以上的環氧基之環氧化合物之意，因而，不僅含有上述之低分子量預聚合物，分子中具有 2 個以上的環氧基之單體型的環氧化合物亦包含在環氧樹脂中。

因而，本發明中，如一般所周知，環氧樹脂，可例舉：使雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚 AD、兒茶酚(catechol)、間苯二酚(resorcinol)等多酚、甘油或聚乙二醇等多元醇與表氯醇反應所得之聚縮水甘油醚類，使如 p-羥基安息香酸、 β -羥基萘甲酸般的羥基羧酸與表氯醇反應所得之縮水甘油醚酯類，使如苯二甲酸、對苯二甲酸般的多羧酸與表氯醇反應所得之聚縮水甘油酯類、酚類與具有酚性羥基之芳香族醛之縮合物的環氧化合物、環氧化酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚清漆環氧樹脂、環氧化聚烯烴、環狀脂肪族環氧樹脂、雙環戊二烯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、尿烷變性環氧樹脂等，然而，於本發明中，環氧樹脂並不因上述

例示而有所限定。此等環氧樹脂，可作為反應性烯釋劑而含有單功能環氧樹脂。

【0030】 於本發明中，上述環氧樹脂可含有磷原子。又，亦可不用環氧樹脂的溴化物，而採用作為阻燃性環氧樹脂而受矚目之含磷原子環氧樹脂。含磷原子環氧樹脂而言，可例舉：日本特開平 4-11662 號公報、日本特開平 11-166035 號公報中所揭示者等。

【0031】 再者，作為上述環氧樹脂，亦可使用分子中具有 2 個以上的環氧基之縮水甘油基甘脲化合物。作為如此縮水甘油基甘脲化合物，可列舉例如：

- 1,3-二縮水甘油基甘脲、
- 1,4-二縮水甘油基甘脲
- 1,6-二縮水甘油基甘脲
- 1,3,4-三縮水甘油基甘脲
- 1,3,4,6-四縮水甘油基甘脲
- 1,3-二縮水甘油基-3a-甲基甘脲、
- 1,4-二縮水甘油基-3a-甲基甘脲、
- 1,6-二縮水甘油基-3a-甲基甘脲、
- 1,3,4-三縮水甘油基-3a-甲基甘脲、
- 1,3,4,6-四縮水甘油基-3a-甲基甘脲、
- 1,3-二縮水甘油基-3a,6a-二甲基甘脲、
- 1,4-二縮水甘油基-3a,6a-二甲基甘脲、
- 1,6-二縮水甘油基-3a,6a-二甲基甘脲、
- 1,3,4-三縮水甘油基-3a,6a-二甲基甘脲、

1,3,4,6-四縮水甘油基-3a,6a-二甲基甘脲、
 1,3-二縮水甘油基-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,4-二縮水甘油基-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,6-二縮水甘油基-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3,4-三縮水甘油基-3a,6a-二苯基甘脲、
 1,3,4,6-四縮水甘油基-3a,6a-二苯基甘脲、
 等。

再者，分子中具有 3 個環氧基之三縮水甘油異氰脲酸酯，亦與上述縮水甘油甘脲類同樣，可作為環氧樹脂使用。

【0032】 於本發明中，可將如上述般的環氧樹脂以單獨、或組合 2 種以上使用。

於本發明之環氧樹脂組成物中之包含胺類之硬化促進劑而言，如以往所習知般，只要為分子內具有能與環氧基進行加成反應之活性氫 1 個以上之同時，分子內至少具有一個選自一級胺基、二級胺基，以及三級胺基之胺基者即可。

【0033】 此種包含胺類之硬化促進劑而言，可例舉：如二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、n-丙胺、2-羥基乙基胺基丙胺、環己胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷般的脂肪族胺類，如 4,4'-二胺基二苯基甲烷、o-甲基苯胺等的芳香族胺類，如 2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶(piperidine)、哌嗪(piperazine)般的含氮雜環化合物等。

然而，於本發明中，包含胺類之硬化促進劑不因上述

例示者所限定。又，上述之各種硬化促進劑，可以單獨、或者組合 2 種以上方式使用。

再者，於本發明之環氧樹脂組成物中，除了包含上述胺類之硬化促進劑以外，尚可將胺類與環氧化合物之間的反應生成物，或者，分子內具有 1 個以上之異氰酸酯基之化合物與分子內至少具有 1 個一級及／或二級胺基之化合物之間的反應生成物作為硬化促進劑使用。

【0034】 上述胺類與環氧化合物之間的反應生成物，係一種在室溫下對環氧樹脂不溶性的固體，而由於可藉由加熱而溶化，發揮作為硬化促進劑之功能，故亦被稱為潛在性硬化促進劑。以下，包含上述胺類與環氧化合物之間的反應生成物之硬化促進劑稱為潛在性硬化促進劑。此種潛在性硬化促進劑，可被異氰酸酯化合物或酸性化合物表面處理。

上述潛在性硬化促進劑之製造中使用之環氧化合物而言，可例舉：使如雙酚 A、雙酚 F、兒茶酚、間苯二酚等多酚或者甘油或聚乙二醇般的多元醇與表氯醇進行反應所得之聚縮水甘油醚，使如 p-羥基安息香酸、 β -羥基萘甲酸般的羥基羧酸與表氯醇進行反應所得之縮水甘油醚酯，使如苯二甲酸、對苯二甲酸般的多羧酸與表氯醇進行反應所得之聚縮水甘油酯，使如 4,4'-二胺基二苯基甲烷或 m-胺基苯酚等與表氯醇進行反應所得之縮水甘油胺化合物，再者，如環氧化酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚清漆樹脂、環氧化聚烯烴等的多功能性環氧化合物、或丁基縮水甘油醚、

苯基縮水甘油醚、縮水甘油基甲基丙烯酸酯等的單官能性環氧化合物等，惟並不限定於此等。

又，上述潛在性硬化促進劑之製造所用之胺類，只要為在分子內具有 1 個以上能與環氧基進行加成反應之活性氫，且分子內具有至少 1 個選自一級胺基、二級胺基以及三級胺基中之胺基者即可。

【0035】 作為如此胺類，可例舉：如二伸乙基三胺、二伸乙基四胺、n-丙胺、2-羥基乙基胺基丙胺、環己胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷般的脂肪族胺類，如 4,4'-二胺基二苯基甲烷、o-甲基苯胺等芳香族胺化合物，如 2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌嗪般的含氮雜環化合物，惟並不因此等而有所限定。

於上述之胺類中，分子內具有三級胺基之三級胺類，係一種能製得具有優異的硬化促進性之潛在性硬化促進劑之原料。此種三級胺類的具體例而言，可例舉：二甲基胺基丙胺、二乙基胺基丙胺、二-n-丙胺基丙胺、二丁胺基丙胺、二甲胺基乙胺、二乙胺基乙胺、N-甲基哌嗪般的胺類，如 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑化合物等般之分子內具有三級胺基之一級或二級胺類，或者，如 2-二甲胺基乙醇、1-甲基-2-二甲胺基乙醇、1-苯氧基甲基-2-二甲胺基乙醇、2-二乙胺基乙醇、1-丁氧基甲基-2-二甲胺基乙醇、1-(2-羥基-3-苯氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羥基-3-苯氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羥基-3-丁

氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羥基-3-苯氧丙基)-2-苯基咪唑、1-(2-羥基-3-丁氧丙基)-2-甲基咪唑啉、1-(2-羥基-3-丁氧丙基)-2-甲基咪唑啉、2-(二甲基胺基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、N- β -羥基乙基嗎啉、2-二甲胺基乙硫醇、2-巰基吡啶、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并噻唑、4-巰基吡啶、N,N-二甲胺基安息香酸、N,N-二甲基甘胺酸、菸鹼酸、異菸鹼酸、吡啶羧酸、N,N-二甲基甘胺醯肼、N,N-二甲基丙醯肼、菸鹼醯肼、異菸鹼醯肼等般的分子內具有三級胺基之醇類、苯酚類、硫醇類、羧酸類、醯肼類等。

【0036】 爲了再提升本發明之環氧樹脂組成物的保存穩定度起見，於製造上述潛在性硬化促進劑時，亦可加入作爲第三成分之分子內具有2個以上活性氫之活性氫化合物。作爲此種活性氫化合物，可例舉：如雙酚A、雙酚F、雙酚S、氫醌、兒茶酚、間苯二酚、五倍子酚(pyrogallol)、酚酚醛清漆樹脂等多元酚類、如三羥甲基丙烷等多元醇類、如己二酸、苯二甲酸等多元羧酸類、1,2-二巰基乙烷、2-巰基乙醇、1-巰基-3-苯氧基-2-丙醇、巰基乙酸、鄰胺苯甲酸、乳酸等，惟並不因此等而有所限定。

再者，於潛在性硬化促進劑之製造時，作爲表面處理劑所使用之異氰酸酯化合物而言，可例舉：如n-丁基異氰酸酯、異丙基異氰酸酯、苯基異氰酸酯、苄基異氰酸酯等般的單官能異氰酸酯化合物、如六亞甲基異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰

酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、伸荏基(xylylene)二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、二環庚烷三異氰酸酯等般的多官能異氰酸酯化合物。

【0037】 如不用上述多官能異氰酸酯化合物時，亦可採用藉由上述多官能異氰酸酯化合物與活性氫化合物之間的反應而製得之末端含異氰酸酯基的化合物。此種化合物，可例舉：藉由甲苯二異氰酸酯與三羥甲基丙烷之間的反應而製得之末端具有異氰酸酯基之加成反應物，藉由甲苯二異氰酸酯與新戊四醇之間的反應而製得之末端具有異氰酸酯基之加成反應物等。

然而，當潛在性硬化促進劑之製造時，作為表面處理劑使用之異氰酸酯化合物，並不因上述者而有所限定。

又，當潛在性硬化促進劑之製造時，作為表面處理劑使用之酸性物質，可為氣體、液體或固體之任一種，又，亦可為無機酸、有機酸之任一種，而可例舉：二氧化碳氣體、亞硫酸氣體、硫酸、鹽酸、草酸、磷酸、乙酸、甲酸、丙酸、己二酸、己酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸、癸二酸、p-甲苯磺酸、水楊酸、硼酸、鞣酸、海藻酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、苯酚、五倍子酚、苯酚樹脂、間苯二酚樹脂等，惟並不因此等而有所限定。

【0038】 上述潛在性硬化促進劑，係將上述環氧化合物與上述胺類，需要時，與上述活性氫化合物加以混合後，在室溫至 200℃ 的溫度下使其反應後，加以固化、粉碎、或者在甲基乙基甲酮、二噁烷、四氫呋喃等溶劑中使

其反應，並在除溶劑後將固形部分加以粉碎，即可容易製得。

上述潛在性硬化促進劑，可使用市售品。作為此種市售品，可例舉：「AMICURE PN-23」(味之素(股)商品名)、「AMICURE PN-H」(味之素(股)商品名)、「AMICURE MY-24」(味之素(股)商品名)、「NOVACURE HX-3742」(旭化成(股)商品名)、「NOVACURE HX-3721」(旭化成(股)商品名)等，惟並不因此等而有所限定。

【0039】 本發明之環氧樹脂組成物中，需要時，可含有填充劑、稀釋劑、溶劑、顏料、可撓性賦予劑、偶合劑、抗氧化劑等之種種添加劑。

於本發明之環氧樹脂組成物中，作為上述添加劑而使用含異氰酸酯基之化合物時，則不致於顯著影響環氧樹脂組成物的硬化性，可提升其接著力。

【0040】 此種含異氰酸酯基之化合物，雖無特別限定者，惟可例舉：n-丁基異氰酸酯、異丙基異氰酸酯、2-氯乙基異氰酸酯、苯基異氰酸酯、p-氯苯基異氰酸酯、苄基異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2-乙基苯基異氰酸酯、2,6-二甲基苯基異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、聯甲苯胺(tolidine)二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、伸萇基二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、二環庚烷三異氰酸酯等。

此等含異氰酸酯基之化合物，係對環氧樹脂 100 重量

份，通常，按 0.1 至 20 重量份的範圍使用。

如採用本發明，則分子內具有 1 個以上之異氰酸酯基之化合物與分子內至少具有 1 個一級及／或二級胺基之化合物之間的反應生成物，亦可作為硬化促進劑使用。

【0041】 此種硬化促進劑，可使分子內具有 1 個以上之異氰酸酯基之異氰酸酯化合物與具有一級及／或二級胺基之化合物在二氯甲烷等的有機溶劑中進行反應藉以製得。

上述分子內具有 1 個以上之異氰酸酯基之異氰酸酯化合物而言，可例舉：n-丁基異氰酸酯、異丙基異氰酸酯、2-氯乙基異氰酸酯、苯基異氰酸酯、p-溴苯基異氰酸酯、m-氯苯基異氰酸酯、o-氯苯基異氰酸酯、p-氯苯基異氰酸酯、2,5-二氯苯基異氰酸酯、3,4-二氯苯基異氰酸酯、2,6-二甲基苯基異氰酸酯、o-氟苯基異氰酸酯、p-氟苯基異氰酸酯、m-甲苯基異氰酸酯、p-甲苯基異氰酸酯、o-三氟甲基苯基異氰酸酯、m-三氟甲基苯基異氰酸酯、苄基異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、2,2-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、伸萇基二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷、p-苯基二異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、二環庚烷三異氰酸酯、三-(3-異氰酸基-4-甲基苯基)異氰脲酸酯、三-(6-異氰酸基己基)異氰脲酸酯等，惟並不限定於此等。

又，於上述分子內至少具有 1 個一級及／或二級胺基之化合物而言，可例舉：二甲基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、二-n-丁基胺、二-n-己基胺、二-n-辛基胺、二-n-乙醇胺、二甲基胺基丙基胺、二乙基胺基丙基胺、嗎啉、哌啶(piperidine)、2,6-二甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶、哌嗪、吡咯啉(pyrrolidine)、苄胺(benzylamine)、N-甲基苄胺、環己胺、間伸荏基二胺(metaxylylene diamine)、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、異佛爾酮二胺、N-胺基乙基哌嗪、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基咪唑、1,1,-二甲基肼(dimethyl hydrazine)等，惟並不因此等而有所限定。

再者，於本發明中，作為硬化促進劑，除上述者以外，尚可列舉：上述咪唑類或三級胺類、胍類的環氧加成物(epoxy adduct)、或經微型膠囊(microcapsule)化者，三苯基磷、四苯基硼酸四苯基磷等的有機磷系化合物等。

【0042】 於本發明之環氧樹脂組成物中，硬化促進劑係包括上述潛在性硬化促進劑在內，對環氧樹脂 100 重量份，通常，為按 0.05 至 10 重量份的範圍，較佳為 0.1 至 10 重量份的範圍之方式使用。如硬化促進劑的調配量少於 0.05 重量份時，則所得之環氧樹脂組成物可能發生硬化不足之虞，另一方面，如調配量超過 10 重量份時，則硬化促進之改善效果幾乎達到頂點而無法再提高，以致有影響所得環氧樹脂組成物的耐熱度或機械強度之虞。

再者，本發明之環氧樹脂組成物，雖然因其用途或所

需特性之不同而有所不同，因此，除了上述成分之外，尚可含有熱硬化性樹脂或周知慣用的添加劑。

【0043】 熱硬化性樹脂而言，可例舉：酚樹脂、封閉型異氰酸酯樹脂、二甲苯樹脂(xylene resin)、自由基產生劑(radical generator)以及聚合性樹脂等。

添加劑而言，可例舉：如硫酸鋇、鈦酸鋇、氧化矽粉、非晶形二氧化矽、滑石、黏土、雲母粉、氫氧化鋁、氫氧化鎂等無機填充劑，如聚矽氧粉、尼龍粉、含氟粉般的有機填充劑，如石棉、膨潤土(Orben)、膨潤土(bentone)等增稠劑(thickener)，如聚矽氧系、含氟系、高分子系的消泡劑，調平劑(leveling agent)，如咪唑系、噻唑系、三唑系、矽烷偶合劑等之密貼性附加劑，磷系阻燃劑等。

再者，需要時，亦可含有：酞青藍、酞青綠、碘綠、雙偶氮黃、氧化鈦、碳黑等周知慣用之著色劑。

【0044】 (環氧樹脂組成物之利用)

如前述，本發明之環氧樹脂組成物，係水解性較以往周知之環氧樹脂組成物為優異，再者，在耐熱性或防潮性等亦優異，很適用為接著劑或密封劑。亦即，本發明之接著劑，係含有上述環氧樹脂組成物，又，本發明之密封劑含有上述環氧樹脂組成物。

【0045】 本發明之接著劑及密封劑，可再含有添加劑。此種添加劑而言，可例舉：如矽酸、矽酸鎂、矽酸鋇等流動特性調整劑，如氧化鋁等之導熱賦予劑，如銀、碳等導電性賦予劑、如顏料、染料等之著色劑等。此等添加

劑，可使用三輥、行星式混合機等，可使用以往習知之一般的混合機以混合於上述環氧樹脂組成物中。

特別是，本發明之環氧樹脂組成物，可賦予耐熱性及與鍍覆導體層之間的密貼性優異的硬化物，於是，就採用此種環氧樹脂組成物所得接著膜、預浸體、層壓板以及多層印刷電路板，將詳細說明如下。

【0046】 首先，本發明之接著膜，係包含支撐底膜與經形成於其上之本發明之環氧樹脂組成物的薄膜。此種接著膜，如將前述環氧樹脂組成物的薄膜形成於支撐底膜上，即可製得。

上述接著膜之製造方法而言，係將支撐底膜作為支撐體，並在其表面塗佈經於既定的有機溶劑中溶解環氧樹脂組成物之樹脂清漆(resin varnish)後，再藉由加熱及／或熱風噴吹而使溶劑乾燥以作成薄膜，則可製得接著膜。

上述支撐底膜而言，可列舉：如聚乙烯、聚氯乙烯等聚烯烴，如聚對苯二甲酸仲乙酯等聚酯，聚碳酸酯、聚醯亞胺，以及脫模型紙或如銅箔、鋁箔等金屬箔等。再者，亦可在支撐底膜上，除了施行泥漿(mud)處理、電暈(corona)處理之外，另施加脫模處理。

上述有機溶劑而言，除了例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類，如乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纖素乙酸酯、丙二醇一甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類，如溶纖素、丁基溶纖素等溶纖素類，如卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇類，如甲苯、二甲苯等芳香族烴之外，尚可將二甲基

甲醯胺、二甲基乙醯胺等之單獨、或者組合 2 種以上之方式使用。

具體而言，10 至 200 μm 厚的支撐底膜上層壓環氧樹脂組成物層的厚度之內層電路板的導體厚以上，而在 10 至 150 μm 範圍，再於環氧樹脂組成物層的其他面上層壓 1 至 40 μm 厚度的如支撐膜般之保護膜後，捲成輥狀並加以貯存。

【0047】 本發明之預浸體，係包含：包含纖維之片狀強化基材、與對此塗佈及／或含浸之本發明之環氧樹脂組成物的半硬化物。

此種本發明之預浸體，係將本發明之環氧樹脂組成物對包含纖維之片狀強化基材依熱熔法或者溶劑法加以塗佈，使其含浸、加熱，藉以使其半硬化即可製得。

上述包含纖維之片狀強化基材而言，可使用玻璃布或芳族聚醯胺纖維(aramid fibre)等周知慣用之預浸體用纖維。熱熔法時，已知使用無溶劑的樹脂，並於與樹脂之間的剝離性良好的塗佈紙上經塗佈後，將此加以層壓、或使用壓模塗佈機(die coater)直接塗佈之方法等。又，溶劑法，係與接著膜同樣方式，於有機溶劑中使該環氧樹脂組成物溶解之樹脂清漆中，將片狀強化基材浸漬並含浸，然後加以乾燥之方法。

接著，本發明之多層印刷電路板，係於本發明之環氧樹脂組成物層的硬化層之經糙化之面形成鍍覆導體層，而另一面則密貼於經圖型加工之內層電路基板後經層壓所成

者。

【0048】 本發明之多層印刷電路板，係將環氧樹脂組成物塗佈於經圖型加工之內層電路板，如含有有機溶劑時，則乾燥後，使其加熱硬化。再者，作為內層電路基板，可使用：玻璃環氧基板或金屬基板、聚酯基板、聚醯亞胺基板、BT 樹脂基板、熱硬化型聚伸苯基醚基板等，而電路表面則可預先經糙化處理。乾燥條件，較佳為作成在 70 至 130℃ 下 5 至 40 分鐘，加熱硬化條件則作成在 130 至 180℃ 下 15 至 90 分鐘之範圍。

加熱硬化後，需要時，對既定的通孔(through-hole)、通路孔(via hole)部等，藉由鑽孔器(drill)及／或雷射(laser)、電漿(plasma)而實施鑽孔。接著，使用過錳酸鹽、重鉻酸鹽、臭氧、過氧化氫／硫酸、硝酸等氧化劑進行糙化處理後，在接著劑層表面形成凹凸的錨圖(anchor)。再者，雖以無電解及／或電解鍍覆形成導體層，惟此時亦可形成對電導體成為反向圖型(reverse pattern)之抗鍍劑，而僅藉由無電解鍍覆以形成導體層。經如此方式形成導體層之後，在 150 至 180℃ 下進行退火處理 20 至 60 分鐘之結果，所殘留之未反應的環氧樹脂即硬化，以致可更提升導體層的剝離強度(peeling strength)。

【0049】 如使用本發明之環氧樹脂組成物、支撐底膜，及需要時，包含保護膜之接著膜，以製造多層電路電路板時，則於經圖型加工之內層電路基板上進行該接著膜之層壓。層壓時，如存在有保護膜之情形，則在除去保護

膜之後，一邊進行具有接著劑的性能之環氧樹脂組成物的薄膜之加壓、加熱之下，一邊進行貼合。層壓條件，較佳為將薄膜及內層電路基板需要時加以預熱後，壓接溫度在 70 至 130℃、壓接壓力在 1 至 11kgf/cm²，以在減壓下層壓者為佳。另外，層壓時，可為批式，亦可為使用輥之連續式。

層壓之後，冷卻至室溫左右後，將支撐膜加以剝離，並將環氧樹脂組成物轉印至內層電路基板上後，使加熱硬化。又，在使用經實施脫膜處理之支撐膜時，則可在加熱硬化後剝離支撐膜。然後，與前述者同樣方式，使用氧化劑將該薄膜表面加以糙化處理，並藉由鍍覆而形成導體層，以製得多層印刷電路板。

【0050】 另一方面，如使用包含本發明之環氧樹脂組成物之預浸體以製造多層印刷電路板時，則於經圖型加工之內層電路基板上重疊 1 張或需要時數張預浸體，並介由脫模膜而夾住金屬板，在加壓、加熱條件下，進行層合加壓。壓力條件，較佳為 5 至 40kgf/cm²，溫度條件較佳為在 120 至 180℃ 下 20 至 100 分鐘之範圍進行成形。又，採用前述的層壓方式，亦能製造。其後，按與前述者同樣方式，使用氧化劑進行預浸體表面之糙化處理，再藉由鍍覆而形成導體層，即可製得多層印刷電路板。

所得之多層印刷電路板，如內層電路基板在同方向具有 2 層以上經圖型加工之內層電路時，則表示在內層電路間具有屬於本發明之環氧樹脂組成物的硬化物之絕緣層之

意。

本發明中所稱之經圖型加工之內層電路基板，係一種對多層印刷電路板之相對性的稱呼。例如，於基板兩面形成電路，再於其兩電路表面將環氧樹脂組成物所硬化之薄膜作為絕緣層而分別形成後，如再於其兩表面分別形成電路時，即可形成 4 層印刷電路板。

此情形之內層電路基板，係指形成在基板上的兩面有電路形成之印刷電路板。更且，在此 4 層印刷電路板之兩表面進一步介由絕緣層而追加形成各 1 層之電路時，即可為 6 層印刷電路板。此時之內層電路基板即成為上述之 4 層印刷電路板。

【0051】 本發明之層壓板，如將本發明之環氧樹脂組成物塗佈於兩面鍍銅層壓板的銅箔經蝕空之面或裸面板的至少一邊的面上，並使其加熱硬化，即可製得。前述裸面板，係在製造鍍銅層壓板時，不用銅箔而使用脫模膜即可製得。

如此方式所得之層壓板，如以過錳酸鹽、重鉻酸鹽、臭氧、過氧化氫／硫酸、硝酸等氧化劑實施糙化處理，則可於層壓板表面形成凹凸的錨固，再者，藉由無電解及／或電解鍍覆，即可於層壓板表面直接形成導體層。

又，本發明之層壓板，如將包含前述環氧樹脂組成物之接著膜，層壓於兩面鍍銅層壓板的銅箔經蝕空之面或者裸面板之至少一邊的面，並使其加熱硬化，即可製得。

如此方式所得之層壓板，如以過錳酸鹽、重鉻酸鹽、

臭氧、過氫化氫／硫酸、硝酸等氧化劑實施糙化處理，則可於層壓板表面形成凹凸的錨固，再者，藉由無電解及／或電解鍍覆，即可於層壓板表面直接形成導體層。

再者，本發明之層壓板，如將包含本發明之環氧樹脂組成物之預浸體重疊既定張數，或者載置於兩面鍍銅層壓板的銅箔經蝕空之面或者裸面板之至少一邊的面，並介由脫模膜而夾住金屬板，在加壓、加熱條件下，進行層合加壓，即可製得。

如此方式所得之層壓板，如以過錳酸鹽、重鉻酸鹽、臭氧、過氧化氫／硫酸、硝酸等氧化劑實施糙化處理，則可於層壓板表面形成凹凸的錨固，再者，藉由無電解及／或電解鍍覆，即可於層壓板表面直接形成導體層。

[實施例]

【0052】 以下，將藉由實施例而說明本發明內容，惟本發明並不因此等實施例而有特別限定。

【0053】 (烯丙基甘脲類之合成)

下述中，硫乙酸係採用東京化成工業(股)製品，偶氮雙異丁腈係採用西格馬阿里德力琪(Sigma Aldorich)社製品，亞硫醯氯及硼氫化鈉係採用和光純藥工業(股)製品，三硫碳酸二鈉 40%水溶液則採用 Boc Science 社製品。

【0054】 (參考例 1)

(1,3,4,6-四烯丙基甘脲之合成)

依照日本特開平 11-171887 號公報所記載之方法合成。

混合甘脲 14.2g(100mmol)、氫氧化鈉 16.0g (400mmol)

以及二甲亞砷 40mL，並在 40℃ 下加熱攪拌 1 小時之後，在同溫度下將氯丙烯 34.4g(400mmol)費 20 分鐘滴入。結束滴入後，再於 40℃ 下加熱攪拌 2 小時以完成反應。

將所得反應混合物加以減壓乾固。將所得之乾固物使用乙酸乙酯 400mL 及水 400mL 加以分液萃取。將乙酸乙酯層使用 100mL，接著，使用飽和食鹽水 100mL 加以清洗後，再以無水硫酸鈉使其乾燥，在減壓下餾除乙酸乙酯後，製得 1,3,4,6-四烯丙基甘脲 27.4g 之無色油狀物。收率為 90%。

【0055】 (參考例 2)

(1,3,4,6-四烯丙基-3a,6a-二甲基甘脲之合成)

依照日本特開平 11-171887 號公報所記載之方法合成。

混合 3a,6a-二甲基甘脲 17.0g(100mmol)、氫氧化鈉 16.0g(400mmol)以及二甲亞砷 150mL，並在 40℃ 加熱攪拌 1 小時之後，在同溫度下將氯丙烯 34.4g(400mmol)費 20 分鐘滴入。結束滴入後，再於 40℃ 下加熱攪拌 2 小時以完成反應。

此後，實施與參考例 1 同樣之後處理，製得 1,3,4,6-四烯丙基-3a,6a-二甲基甘脲之結晶 26.1g。收率為 79%。

【0056】 (參考例 3)

(1,3-二烯丙基甘脲之合成)

於具備有溫度計之 100mL 燒瓶中餽入尿素 3.00g (50.0mmol)及 40%乙二醛水溶液 8.71g(60.0mmol)。對此混合物，在室溫下，滴加 40%氫氧化鈉水溶液 2 滴，並在 80℃ 下攪拌 1 小時。接著，在減壓下進行反應混合物之濃縮。

於所得濃縮物中，餽入二烯丙基脲 7.00g(50.0mmol)、乙酸 50mL 及硫酸 490mg(5.0mmol)後，在 110℃ 下整夜進行攪拌。接著，將反應混合物冷卻至室溫後，添加丙酮 50mL，並濾別所析出之結晶後加以乾燥，製得 1,3-二烯丙基甘脲之白色黏稠油狀物。收率為 39%。

將所得 1,3-二烯丙基甘脲的 IR 光譜呈示於第 1 圖。又，其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜($\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ 值為如下所示。
7.52 (s, 2H), 5.69-5.84 (m, 2H), 5.08-5.23 (m, 6H), 3.92-3.97 (m, 2H), 3.52 (dd, 2H)

(巰基烷基甘脲類之合成)

【0057】 (實施例 1)

(1,3-雙(3-巰基丙基)甘脲之合成)

於具備有溫度計之 50mL 燒瓶中，置入 1,3-二烯丙基甘脲 560mg(2.5mmol)、硫乙酸 457mg(6.0mmol)以及四氫呋喃 10mL，對此添加偶氮雙異丁腈 25mg(0.15mmol)之後，攪拌中在 60℃ 下進行 16 小時之反應。

所得反應混合物經冷卻之後，在減壓下進行濃縮，並於所得濃縮物中添加甲醇 10mL。於所得之混合物中在室溫下添加硼氫化鈉 189mg(5.0mmol)之後，攪拌中在 60℃ 下進行整液之反應。反應結束後，冷卻至 5℃，並添加飽和氯化銨水溶液 30mL 後，攪拌 30 分鐘。

從所得之反應混合物，使用氯仿 30mL 以進行萃取操作，將所得之有機層使用 15mL 之水清洗 3 次。所得之有機層在減壓下加以濃縮後，製得 1,3-雙(3-巰基丙基)甘脲

336mg 之褐色油狀物。收率為 46%。

將所得 1,3-雙(3-巰基丙基)甘脲的 IR 光譜呈示於第 2 圖。又，其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜($\text{d}_6\text{-DMSO}$)中之 δ 值為如下所示。
7.52 (br, 2H), 5.27 (s, 2H), 3.22-3.35 (m, 4H), 2.65-2.89 (m, 4H), 1.72-1.90 (m, 4H)

【0058】 (實施例 2)

(1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲之合成)

於具備有溫度計之 100mL 燒瓶中，置入 1,3,4,6-四烯丙基甘脲 3.02g(10.0mmol)、硫乙酸 3.65g(48.0mmol)以及四氫呋喃 20mL，對此添加偶氮雙異丁腈 66mg(0.4mmol)之後，攪拌中在 60°C 下進行 18 小時之反應。

所得反應混合物經冷卻之後，在減壓下進行濃縮，並於所得濃縮物中添加甲醇 20mL，於所得之混合物中在室溫下添加硼氫化鈉 1.51g(40.0mmol)之後，攪拌中在 60°C 下進行整夜之反應。

反應結束後，冷卻至 5°C ，並添加飽和氯化銨水溶液 30mL 後，攪拌 30 分鐘。從所得之反應混合物，使用氯仿 30mL 以進行萃取操作後將有機層使用 15mL 之水加以清洗 3 次。將所得之有機層在減壓下加以濃縮，製得 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲 3.12g 之淡黃色油狀物。收率為 65%。

將所得 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲的 IR 光譜呈示於第 3 圖。又，其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜($\text{d}_6\text{-DMSO}$)中之 δ 值為如下所述。

5.32 (s, 2H), 3.43-3.50 (m, 4H), 3.12-3.20 (m, 4H), 2.43-2.51

(m, 8H), 1.69-1.86 (m, 8H)

【0059】 (實施例 3)

(1,3,4,6-四(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲之合成)

於具備有溫度計之 100mL 燒瓶中，置入 1,3,4,6-四烯丙基-3a,6a-二甲基甘脲 3.30g(10.0mmol)、硫乙酸 3.65g(48.0mmol)以及四氫呋喃 20mL，對此添加偶氮雙異丁腈 66mg(0.4mmol)之後，攪拌中在 60℃ 下進行 18 小時之反應。

所得反應混合物經冷卻之後，在減壓下進行濃縮，並於所得濃縮物中添加甲醇 20mL。於所得之混合物中在室溫下添加硼氫化鈉 1.51g(40.0mmol)之後，攪拌中在 60℃ 下進行整夜之反應。反應結束後，冷卻至 5℃，並餽入飽和氯化銨水溶液 30mL 之後，攪拌 30 分鐘。從所得之反應混合物，使用氯仿 30mL 以進行萃取操作。將所得之有機層使用 15mL 之水清洗 3 次，將所得之有機層在減壓下加以濃縮後，製得 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲 2.17g 之淡黃色油狀物。收率為 46%。

將所得 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲的 IR 光譜呈示於第 4 圖。又，其 ¹H-NMR 光譜(d6-DMSO)中之 δ 值為如下所述。

3.31-3.42 (m, 8H), 2.47-2.59 (m, 8H), 1.82-1.89 (m, 8H), 1.53 (t, 4H), 1.47 (s, 6H)

【0060】 (實施例 4)

(1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲之合成)

於具備有溫度計之 50mL 燒瓶中，置入 1,3,4,6-四(2-

羥基乙基)甘脲 3.18g(10.0mmol)及亞硫醢氯 4.76g (40.0mmol)後，攪拌中在 70℃ 下進行 5 小時之反應。

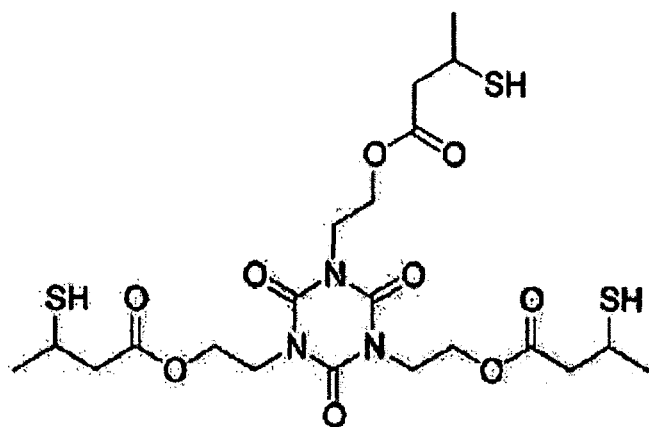
將所得反應混合物在減壓下進行濃縮，並於所得濃縮物中添加 20mL 之水。於所得之混合物中在室溫下滴入三硫碳酸二鈉 40%水溶液 15.4g(40.0mmol)之後，攪拌中在 100℃ 下進行 6 小時之反應。反應結束後，將所得之反應混合物冷卻至 5℃，並對此添加氯仿 50mL 後，攪拌 30 分鐘。從此混合物去除水層，並將所得有機層在減壓下加以濃縮後，製得 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲 3.26g 之黃色油狀物。收率為 85%。

將所得 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲的 IR 光譜呈示於第 5 圖。又，其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜(CDCl_3)中之 δ 值為如下所示。
5.55 (s, 2H), 3.71-3.78 (m, 4H), 3.31-3.39 (m, 4H), 2.83-2.92 (m, 4H), 2.67-2.76 (m, 4H), 1.46 (t, 4H)

【0061】 (環氧樹脂組成物之調製)

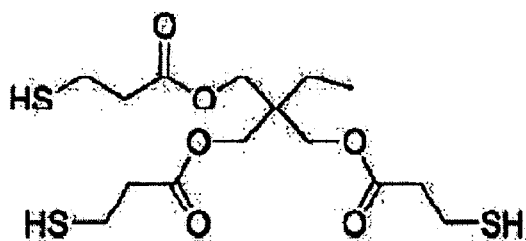
下述中，於環氧樹脂(三菱化學(股)製「jER828」)中，分別調配作為硬化劑之上述實施例 2 中所得之 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲及上述實施例 4 中所得之 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲，並分別調配作為硬化促進劑之固體分散型胺加成物系潛在性促進劑(味之素精細技術(Fine Techno)(股)製「AMICURE PN-23」)以調製環氧樹脂組成物。

為比較起見，作為硬化劑，除了將下式(1)



(1)

表示之 1,3,5-三(3-巰基丁醯氧乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮(昭和電工(股)製「KARENZ MT NR1」, 以下稱為硫醇化合物(1)。)及下式(2)



(2)

表示之三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學(股)製「TMMP」, 以下稱為硫醇化合物(2)。)作為硬化劑使用以外, 其餘則作成與上述者同樣方式, 以調製環氧樹脂組成物。

【0062】 (實施例 5)

於環氧樹脂 100 重量份中, 混合 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲 64 重量份及潛在性硬化促進劑 3 重量份, 以調製環氧樹脂組成物。

【0063】 (實施例 6)

於環氧樹脂 100 重量份中, 混合 1,3,4,6-四(2-巰基乙

基)甘脲 56 重量份及潛在性硬化促進劑 3 重量份，以調製環氧樹脂組成物。

【0064】 (比較例 1)

於實施例 5 中，除了不用 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲 64 重量份，而採用硫醇化合物(1)107 重量份以外，其餘則作成同樣方式，以調製環氧樹脂組成物。

【0065】 (比較例 2)

於實施例 5 中，除了不用 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲 64 重量份，而採用硫醇化合物(2)75 重量份以外，其餘則作成同樣方式，以調製環氧樹脂組成物。

(環氧樹脂組成物之硬化物之玻璃轉移溫度之測定)

於上述實施例 5、6，比較例 1 及 2 中所製得之環氧樹脂組成物的硬化物之玻璃轉移溫度(Tg)，係採用示差掃描熱量計(differential scanning calorie meter)(SII，奈米技術(Nanotechnology)(股)製「EXSTAR 6000」)所測定者。亦即，將環氧樹脂組成物以 10℃/分鐘之升溫速度從 30℃加熱至 270℃以使其硬化，接著，將如此方式所得之硬化物以 -50℃/分鐘之降溫速度從 270℃冷卻至 10℃，接著，以 10℃/分鐘之升溫速度從 10℃加熱至 100℃，測定硬化物之玻璃轉移溫度。將其結果，表示於表 1 中。

【0066】 [表 1]

	實施例		比較例	
	5	6	1	2
硬化劑	1,3,4,6-四 (3-巰基丙基) 甘脲	1,3,4,6-四 (2-巰基乙基) 甘脲	硫醇化合物 (1)	硫醇化合物 (2)
硬化物 T _g (℃)	93	100	36	32

由表 1 可知，本發明之 1,3,4,6-四(3-巰基丙基)甘脲及 1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲分別作為硬化劑所調配之環氧組成物的硬化物，相較於硫醇化合物(1)及硫醇化合物(2)分別作為硬化劑所調配之環氧樹脂組成物的硬化物，係玻璃轉移溫度高，且耐熱性優異。

【0067】 (實施例 7)

將雙酚 A 型環氧樹脂(三菱化學社製 jER 828，環氧當量 185)100 重量份，與四(巰基乙基)甘脲 55 重量份在攪拌中使其加熱溶解後，冷卻至室溫。接著，添加 2-苯基-4,5-雙(羥基甲基)咪唑(四國化成工業社製 2PHZ-PW)0.8 重量份，及微粉碎二氧化矽 2 重量份以及矽酮系消泡劑 0.5 重量份以調製環氧樹脂組成物。

將所得環氧樹脂組成物塗佈於銅箔 35 μ m 的玻璃環氧兩面鍍銅層壓板，在 170℃ 下使其加熱硬化 30 分鐘。接著，使用過錳酸鹽的鹼性氧化劑以實施樹脂層表面之糙化處理

之後，進行無電解鍍覆及電解鍍覆後，依照減成法(subtractive method)，以製作印刷電路板。然後，再於 170℃ 下實施加熱處理(退火處理)30 分鐘後，將此作為試驗片。

就所得之試驗片，按照下述之方式，進行剝離強度之測定及煮沸耐熱性試驗。將其結果，表示於表 2 中。

【0068】 (剝離強度測定試驗)

依據 JIS C6481 進行測定。導體鍍覆層，約為 30 μ m。

【0069】 (煮沸耐熱性試驗)

試驗片經 2 小時之煮沸處理後，於 260℃ 的鉚浴(soldering bath)中浸漬 30 秒鐘，並藉由目視確認其外觀。依照下述評價基準，加以評價。

○：良好、

x：膨脹、剝落或者出現白點(measling)

【0070】 (比較例 3)

除了不用四(巰基乙基)甘脲，而使用苯酚酚醛清漆樹脂(大日本印墨化學工業社製的 PHENOLITE)30 重量份以外，其餘則作成與實施例 7 同樣方式，以製作試驗片。

就所得之試驗片，按與實施例 7 中者同樣方式，進行剝離強度測定試驗及煮沸耐熱性試驗。將其結果呈示於表 2 中。

【0071】 [表 2]

	實施例 1	比較例 1
剝離強度測定試驗(kgf/cm)	1.1	0.5
煮沸耐熱性試驗	○	x

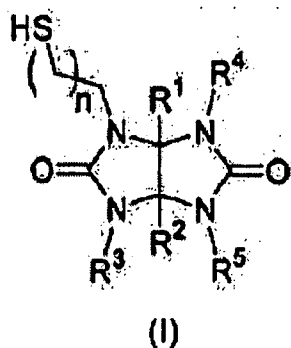
從表 2 中所示之結果可知，如採用本發明之環氧樹脂組成物，則可製得剝離强度高且耐熱性優異之多層印刷電路板。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種通式(I)表示之巰基烷基甘脲類，



- (式中， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、低級烷基或苯基， R^3 、 R^4 及 R^5 分別獨立表示氫原子、或者選自巰基甲基、2-巰基乙基以及 3-巰基丙基之巰基烷基， n 為 0、1 或 2)。
2. 一種環氧樹脂用硬化劑，係包含如申請專利範圍第 1 項所述之巰基烷基甘脲類者。
 3. 一種環氧樹脂組成物，係包含環氧樹脂及如申請專利範圍第 1 項所述之巰基烷基甘脲類者。
 4. 如申請專利範圍第 3 項所述之環氧樹脂組成物，其中再含有硬化促進劑者。
 5. 如申請專利範圍第 4 項所述之環氧樹脂組成物，其中硬化促進劑為胺類。
 6. 如申請專利範圍第 4 項所述之環氧樹脂組成物，其中硬化促進劑為胺類與環氧化合物之間的反應生成物者。
 7. 如申請專利範圍第 4 項所述之環氧樹脂組成物，其中硬化促進劑為分子內具有 1 個以上之異氰酸酯基之化

合物與分子內具有至少 1 個一級及/或二級胺基之化合物之間的反應生成物。

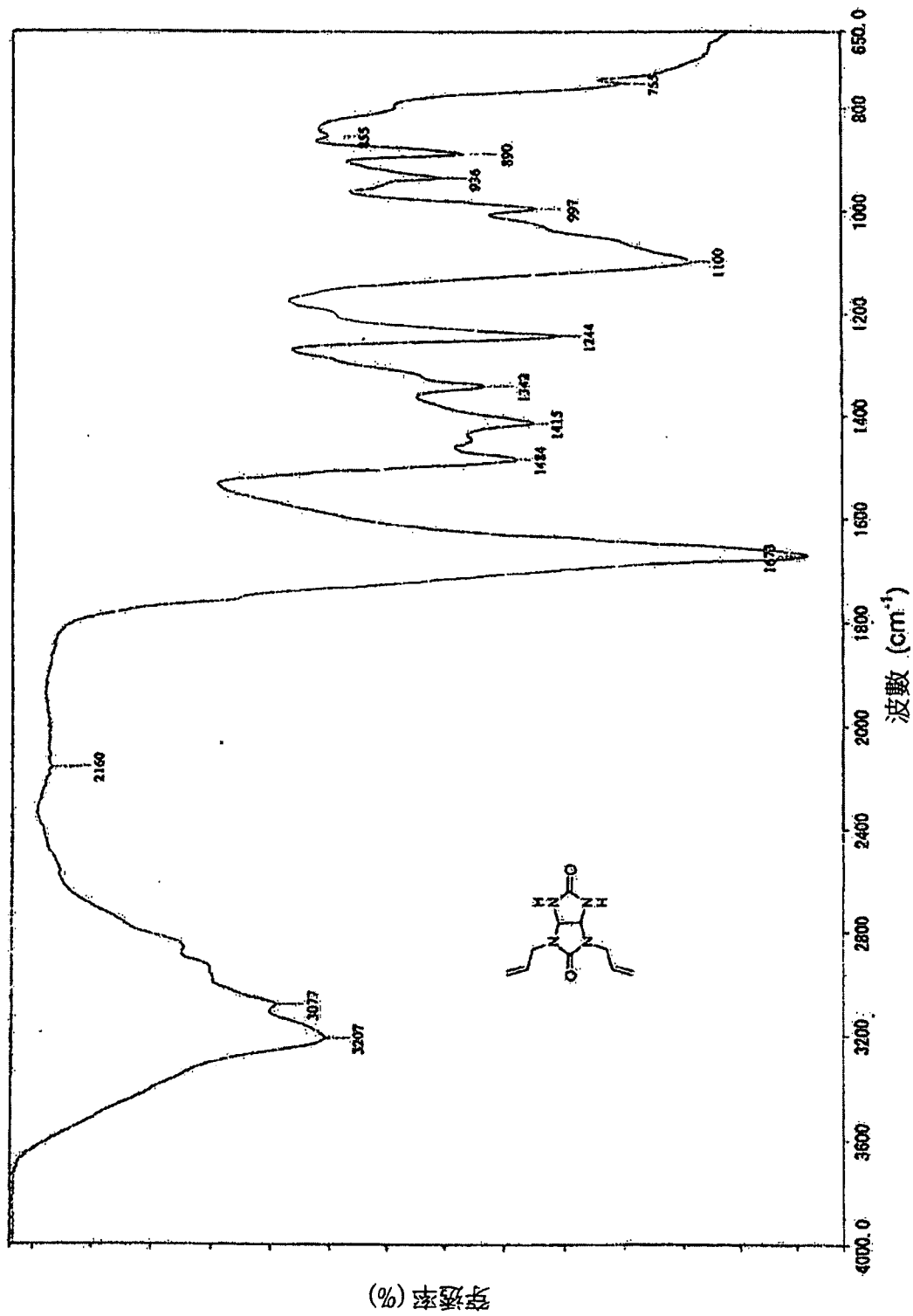
8. 一種接著劑，係含有如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂組成物者。
9. 一種密封劑，係含有如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂組成物者。
10. 一種接著膜，係包含支撐底膜，及經形成於其上之如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂的薄膜者。
11. 一種預浸體，係包含：包含纖維之片狀強化基材，及含浸於此之如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂組成物的半硬化物者。
12. 一種多層印刷電路板，係於如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂組成物的糙化面形成鍍覆導體層，而另一面則密貼於經圖型加工之內層電路基板後經層壓所成者。
13. 一種多層印刷電路板，係將如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂組成物塗佈於經圖型加工之內層電路基板上，並使其加熱硬化後，將所得硬化物的表面藉由氧化劑而加以糙化，並藉由鍍覆而於其糙化面形成導體層所得者。
14. 一種多層印刷電路板，係將如申請專利範圍第 10 項所述之接著膜對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓，接著，將支撐底膜加以剝離，或

者，不加以剝離之下，使環氧樹脂組成物加熱硬化後，藉由氧化劑使所得硬化物表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆而形成導體層所得者。

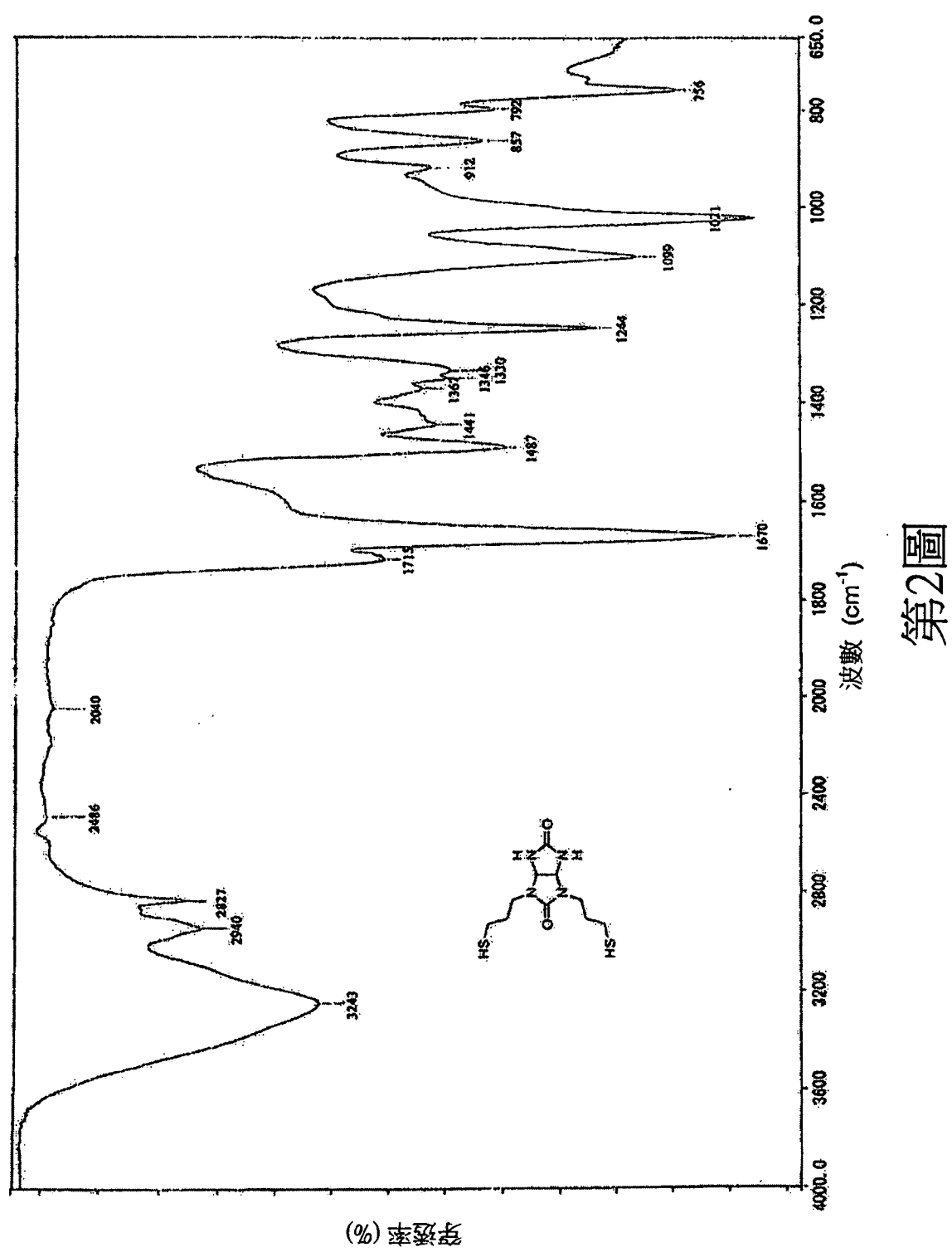
15. 一種多層印刷電路板，係將如申請專利範圍第 11 項所述之預浸體對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓使其一體化後，藉由氧化劑使該預浸體表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆而形成導體層所得者。
16. 一種多層印刷電路板之製造方法，係包含將如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂組成物塗佈於經圖型加工之內層電路基板，並使其加熱硬化後，藉由氧化劑使所得硬化物表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆形成導體層者。
17. 一種多層印刷電路板之製造方法，係包含將如申請專利範圍第 10 項所述之接著膜對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓，接著，將支撐底膜加以剝離，或者不加以剝離之下，使環氧樹脂組成物加熱硬化後，藉由氧化劑使所得硬化物表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆形成導體層者。
18. 一種多層印刷電路板之製造方法，係包含將如申請專利範圍第 11 項所述之預浸體對經圖型加工之內層電路基板在加壓、加熱條件下進行層壓以使其一體化後，藉由氧化劑使該預浸體表面糙化，並對其糙化面藉由鍍覆形成導體層者。

19. 一種層壓板，係將如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述之環氧樹脂組成物塗佈於兩面鍍銅層壓板的銅箔蝕空之面或裸面板(unclad plate)之至少一邊的面，並加熱硬化後所得者。
20. 一種層壓板，係將如申請專利範圍第 10 項所述之接著膜對兩面鍍銅層壓板的銅箔蝕空之面或裸面板之至少一邊的面在加壓、加熱條件下進行層壓，需要時，將支撐底膜加以剝離、加熱硬化後所得者。
21. 一種層壓板，係將如申請專利範圍第 11 項所述之預浸體對兩面鍍銅層壓板的銅箔蝕空之面或裸面板之至少一邊的面，在加壓、加熱條件下進行層壓所得者。
22. 一種層壓板，係將如申請專利範圍第 11 項所述之預浸體，在加壓、加熱條件下進行層壓所得者。

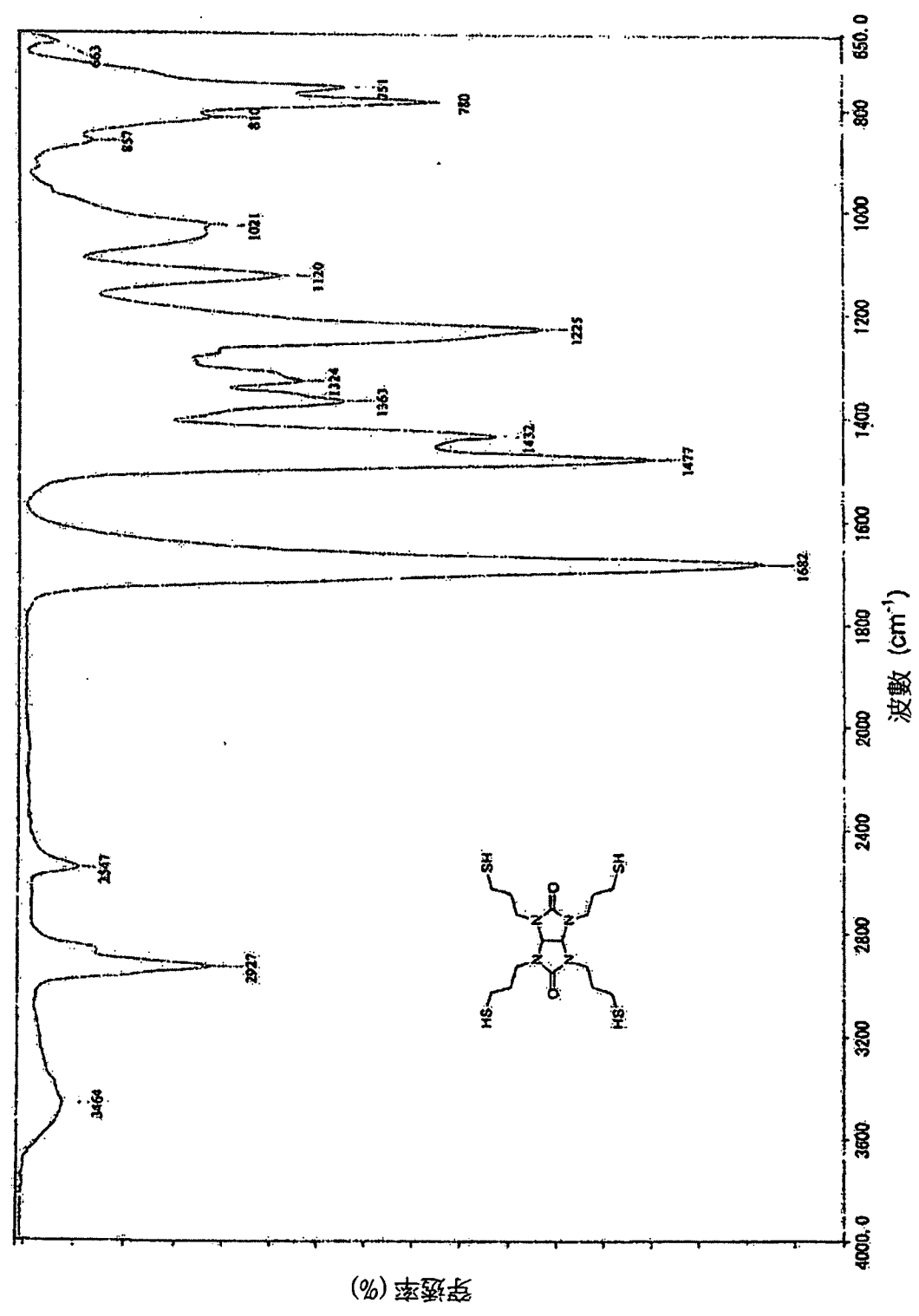
圖式



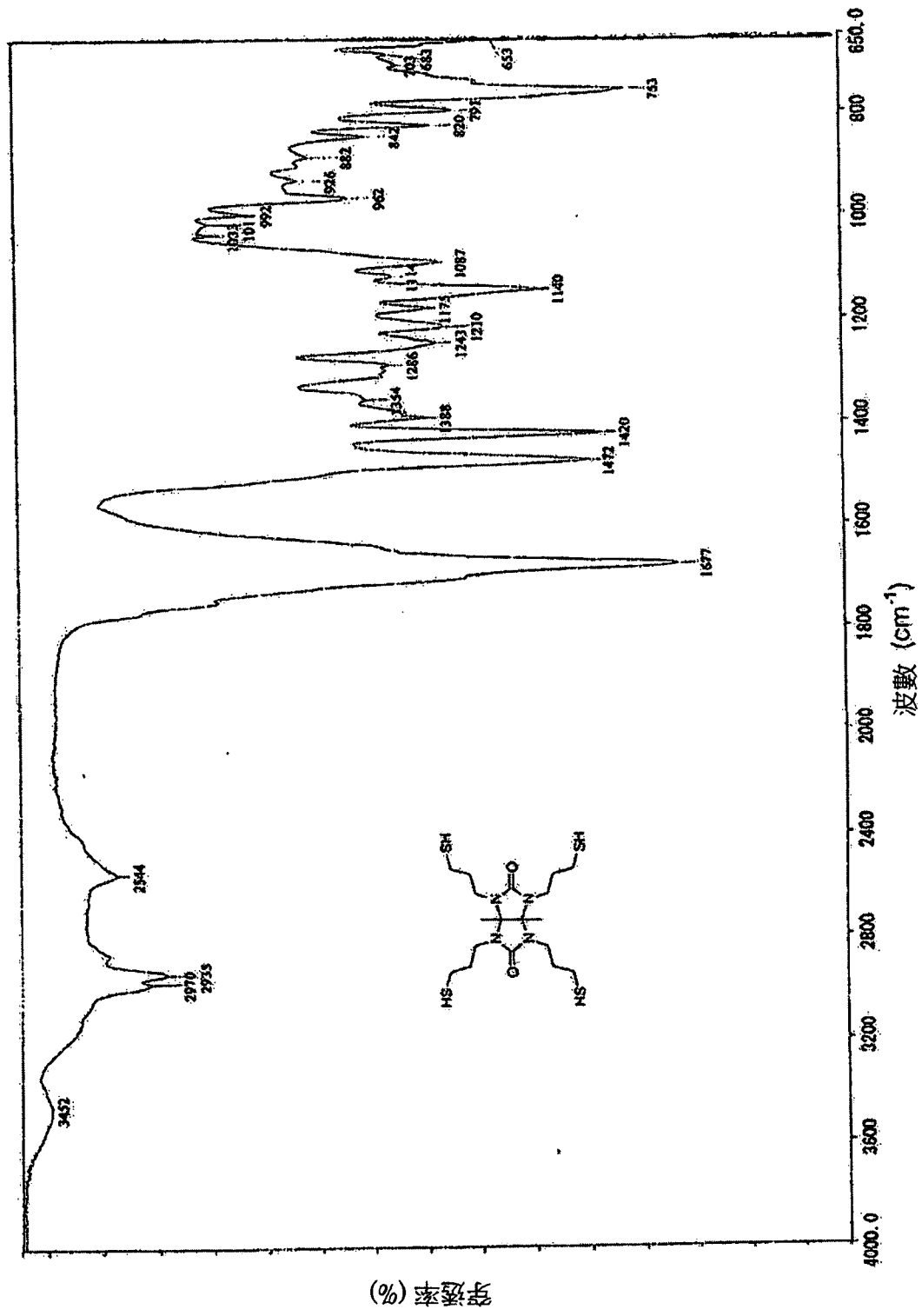
第1圖



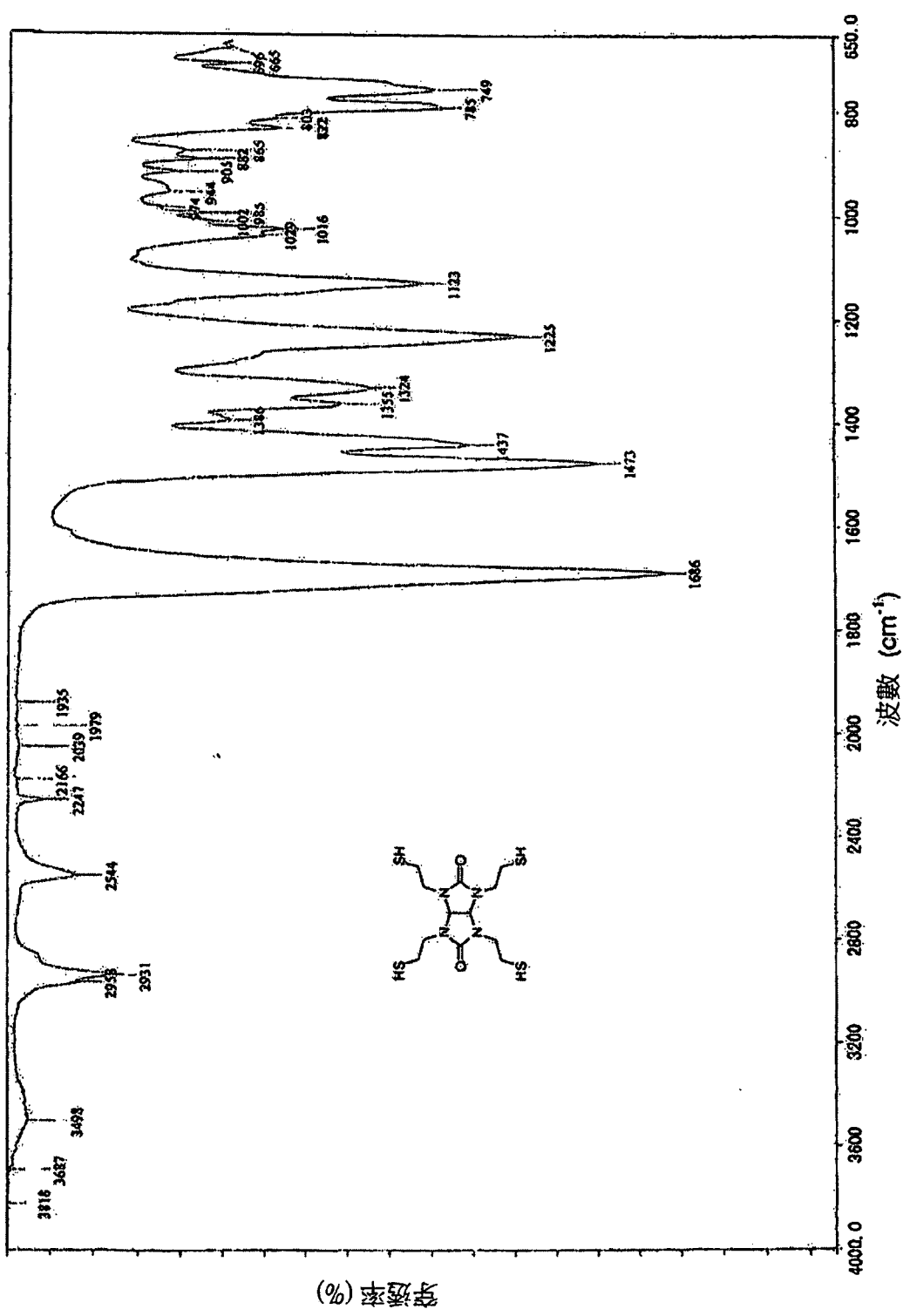
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖