



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107636070 B

(45) 授权公告日 2021.03.26

(21) 申请号 201680034081.4

(22) 申请日 2016.06.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107636070 A

(43) 申请公布日 2018.01.26

(30) 优先权数据
2015-130456 2015.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/067118 2016.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/002567 JA 2017.01.05

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 千叶大道 石黑淳 小原祯二

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413

代理人 赵曦 刘继富

(51) Int.Cl.
C08L 53/02 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
H05K 3/38 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103249746 A, 2013.08.14
WO 2011068188 A1, 2011.06.09
JP 2009102483 A, 2009.05.14
CN 1522265 A, 2004.08.18
US 2003100683 A1, 2003.05.29

审查员 张铭倚

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

树脂组合物、树脂层叠体以及树脂层叠金属箔

(57) 摘要

本发明为含有导入烷氧基甲硅烷基而成的特定的改性嵌段共聚物氢化物[E]和交联助剂的树脂组合物、在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面层叠有由上述树脂组合物形成的层的树脂层叠体、以及在上述聚酰亚胺系树脂膜的至少一面隔着由上述树脂组合物形成的层而层叠有金属箔的树脂层叠金属箔。根据本发明提供对于聚酰亚胺系树脂膜及表面粗糙度小的金属箔的粘接性优异并且电绝缘性优异的新树脂组合物、将该树脂组合物和聚酰亚胺系树脂膜层叠的树脂层叠体、以及通过使用上述树脂组合物作为粘接剂从而将聚酰亚胺系树脂膜和表面粗糙度小的金属箔层叠的树脂层叠金属箔,该树脂层叠金属箔适于制造高密度柔性印刷基板。

1. 一种树脂组合物,其特征在于,含有改性嵌段共聚物氢化物E和交联助剂,

所述改性嵌段共聚物氢化物E是在嵌段共聚物氢化物D中导入烷氧基甲硅烷基而成的,所述嵌段共聚物氢化物D是将嵌段共聚物C的主链及侧链的碳-碳不饱和键以及芳香环的碳-碳不饱和键的90%以上氢化而得到的,

所述嵌段共聚物C包含以来自芳香族乙烯基化合物的结构单元作为主成分的至少2个聚合物嵌段A、和以来自链状共轭二烯化合物的结构单元作为主成分的至少1个聚合物嵌段B,

在所述嵌段共聚物C中,在将全部聚合物嵌段A在嵌段共聚物总体中所占的重量百分比设为 w_A 、将全部聚合物嵌段B在嵌段共聚物总体中所占的重量百分比设为 w_B 时, w_A 与 w_B 的比即 $w_A:w_B$ 为30:70~60:40,

所述交联助剂的含量相对于100重量份的所述改性嵌段共聚物氢化物E为0.1~15重量份,

所述交联助剂选自三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯、二烯丙基富马酸酯、二烯丙基马来酸酯、三甲基偏苯三酸酯、三烯丙基苯六甲酸酯、二烯丙基苯六甲酸酯、二乙烯基苯、乙烯基丁酸酯、乙烯基硬脂酸酯、多官能性甲基丙烯酸酯化合物、多官能性丙烯酸酯化合物中的至少一种。

2. 一种树脂层叠体,其特征在于,在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面层叠有由权利要求1所述的树脂组合物形成的层。

3. 一种树脂层叠金属箔,其特征在于,在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面隔着由权利要求1所述的树脂组合物形成的层而层叠有金属箔。

4. 根据权利要求3所述的树脂层叠金属箔,其中,所述金属箔的表面粗糙度以轮廓最大高度 R_z 计为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。

树脂组合物、树脂层叠体以及树脂层叠金属箔

技术领域

[0001] 本发明涉及在特定的改性嵌段共聚物氢化物中配合交联助剂而成的树脂组合物、将该树脂组合物和聚酰亚胺系树脂膜层叠的树脂层叠体、以及在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面隔着由上述树脂组合物形成的层而层叠有金属箔的树脂层叠金属箔。

背景技术

[0002] 柔性印刷基板作为设备的内部布线、部件搭载基板是重要的构件。作为柔性印刷基板，已知以聚酰亚胺膜为代表的绝缘膜和铜箔直接粘接的2层CCL (Copper Clad Laminate, 覆铜箔层压板)、绝缘膜和铜箔隔着粘接剂粘接的3层CCL等。2层CCL由于没有隔着粘接剂，因此高温时的可靠性优异，但需要在铜箔涂敷作为聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸、进行干燥、加热酰亚胺化等工序，制造未必容易。另一方面，3层CCL由于是将聚酰亚胺膜等绝缘膜和铜箔通过粘接剂粘接而层叠的层叠体，因此在工业上易于制造，成本也低廉，此外绝缘膜和铜箔的粘接性也优异。因此，在通用用途方面主要使用3层CCL。

[0003] 对用于制造3层CCL的粘接剂要求粘接性、电绝缘性、耐药品性、耐焊接热性等特性。作为满足这些要求的粘接剂，已知：聚酰胺/环氧系、聚酯/环氧系、酚/缩丁醛系、腈橡胶/环氧系、丙烯酸系、聚氨酯系等。

[0004] 另一方面，近年来，在电子设备方面，小型、薄型、轻质化越发推进，印刷基板的高密度化的要求日益增加。而且，在这些电子设备的印刷基板中，为了使传输损失降低，逐渐开始使用电解铜箔的毛面的凹凸得以抑制的低轮廓铜箔、表面粗糙度小的压延铜箔等表面粗糙度小的铜箔。

[0005] 然而，表面粗糙度小的铜箔与树脂基材的粘接力弱，在细密电路中粘接力不足，成为高密度化的障碍。

[0006] 作为一个使表面粗糙度小的铜箔的粘接力提高的手段，提出了许多在铜箔表面涂敷硅烷偶联剂的方法(例如专利文献1~4)。此外，为了使铜箔和硅烷偶联剂的反应性提高，也提出了作为前处理而基于金属醇化物对铜箔表面进行处理的方法(专利文献5)、利用聚硅氧烷膜覆盖铜箔表面的与基材的被接合面的方法(专利文献6)。

[0007] 然而，在这些方法中，虽然对于耐湿性、耐热性等各种耐环境性的粘接特性得以改善，但初期的粘接强度本身并不足以弥补因电解铜箔的粗化处理而产生的锚固效应的降低部分。

[0008] 此外，在柔性印刷基板中，为了利用粘接剂牢固地粘接表面粗糙度小的铜箔和聚酰亚胺系膜，在使用聚酰胺/环氧系粘接剂进行粘接的情况下，需要利用氨基硅烷偶联剂对铜箔表面进行处理的方法(专利文献7)等。

[0009] 与本发明相关，专利文献8中公开了如下内容：在嵌段共聚物氢化物中导入了烷氧基甲硅烷基的改性嵌段共聚物氢化物具有对于玻璃、金属的粘接性，电绝缘性也优异，因此能够利用于太阳能电池的密封材料。

[0010] 现有技术文献

- [0011] 专利文献
- [0012] 专利文献1:日本特公昭60-15654号公报;
- [0013] 专利文献2:日本特公平2-19994号公报;
- [0014] 专利文献3:日本特开昭63-183178号公报;
- [0015] 专利文献4:日本特开平2-26097号公报;
- [0016] 专利文献5:日本特开平5-230667号公报;
- [0017] 专利文献6:日本特开平2-307294号公报;
- [0018] 专利文献7:日本特开2003-298230号公报;
- [0019] 专利文献8:W02012/043708号单行本(US2013244367A1)。

发明内容

[0020] 发明要解决的问题

[0021] 本发明是鉴于上述的实际情况而完成的,目的在于提供:对于聚酰亚胺系树脂膜及表面粗糙度小的金属箔的粘接性优异并且电绝缘性优异的新树脂组合物、将该树脂组合物和聚酰亚胺系树脂膜层叠的树脂层叠体、以及通过使用上述树脂组合物作为粘接剂从而将聚酰亚胺系树脂膜和表面粗糙度小的金属箔层叠的树脂层叠金属箔。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现:在特定的嵌段共聚物氢化物[D]中导入烷氧基甲硅烷基而成的特定的改性嵌段共聚物氢化物[E],其在各种树脂膜中对于聚酰亚胺系树脂膜表现出异常牢固的粘接性,此外,对于表面粗糙度小的铜箔也表现出牢固的粘接性。然后,基于这些见解以至完成了本发明。

[0024] 根据本发明提供下述(1)~(3)的树脂组合物、树脂层叠体以及树脂层叠金属箔。

[0025] (1)一种树脂组合物,其特征在于,含有改性嵌段共聚物氢化物[E]和交联助剂,

[0026] 上述改性嵌段共聚物氢化物[E]是在嵌段共聚物氢化物[D]中导入烷氧基甲硅烷基而成的,上述嵌段共聚物氢化物[D]是将嵌段共聚物[C]的主链及侧链的碳-碳不饱和键以及芳香环的碳-碳不饱和键的90%以上氢化而得到的,

[0027] 上述嵌段共聚物[C]包含以来自芳香族乙烯基化合物的结构单元作为主成分的至少2个聚合物嵌段[A]、和以来自链状共轭二烯化合物的结构单元作为主成分的至少1个聚合物嵌段[B],

[0028] 在上述嵌段共聚物[C]中,在将全部聚合物嵌段[A]在嵌段共聚物总体中所占的重量百分比设为 w_A 、将全部聚合物嵌段[B]在嵌段共聚物总体中所占的重量百分比设为 w_B 时, w_A 与 w_B 的比($w_A:w_B$)为30:70~60:40。

[0029] (2)根据(1)所述的树脂组合物,其中,上述交联助剂的含量相对于100重量份的上述改性嵌段共聚物氢化物[E]为0.1~15重量份。

[0030] (3)一种树脂层叠体,其特征在于,在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面层叠有由(1)或(2)所述的树脂组合物形成的层。

[0031] (4)一种树脂层叠金属箔,其特征在于,在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面隔着由(1)或(2)所述的树脂组合物形成的层而层叠有金属箔。

[0032] (5)根据(4)所述的树脂层叠金属箔,其中,上述金属箔的表面粗糙度的轮廓最大

高度(最大高さ粗さ)Rz为3.0 μ m以下。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明提供对于聚酰亚胺系树脂膜及表面粗糙度小的金属箔的粘接性优异并且电绝缘性优异的新树脂组合物、以及通过使用该树脂组合物作为粘接剂从而将聚酰亚胺系树脂膜和表面粗糙度小的金属箔层叠的树脂层叠金属箔。

[0035] 本发明的树脂层叠金属箔良好地用于制造高密度柔性印刷基板。

具体实施方式

[0036] 1. 树脂组合物

[0037] 本发明的树脂组合物(以下,有时称为“树脂组合物[F]”)含有特定的改性嵌段共聚物氢化物[E]和交联助剂。

[0038] (改性嵌段共聚物氢化物[E])

[0039] 本发明所使用的改性嵌段共聚物氢化物[E]是通过在嵌段共聚物氢化物[D]中导入烷氧基甲硅烷基而得到的,该嵌段共聚物氢化物[D]是将嵌段共聚物[C]的主链及侧链的碳-碳不饱和键以及芳香环的碳-碳不饱和键的90%以上氢化而得到的,该嵌段共聚物[C]包含以来自芳香族乙烯基化合物的结构单元作为主成分的至少2个聚合物嵌段[A]和以来自链状共轭二烯化合物的结构单元作为主成分的至少1个聚合物嵌段[B]。

[0040] (嵌段共聚物[C])

[0041] 嵌段共聚物[C]是包含以来自芳香族乙烯基化合物的结构单元作为主成分的至少2个聚合物嵌段[A]和以来自链状共轭二烯化合物的结构单元作为主成分的至少1个聚合物嵌段[B]的嵌段共聚物。

[0042] 聚合物嵌段[A]以来自芳香族乙烯基化合物的结构单元作为主成分。

[0043] 在聚合物嵌段[A]中,来自芳香族乙烯基化合物的结构单元的含量相对于聚合物嵌段[A]中的全部结构单元通常为95重量%以上,优选为97重量%以上,更优选为99重量%以上。

[0044] 当聚合物嵌段[A]中的来自芳香族乙烯基化合物的结构单元过少时,树脂组合物[F]的耐热性可能下降。

[0045] 聚合物嵌段[A]也可以包含除了来自芳香族乙烯基化合物的结构单元以外的成分。作为其它成分,可举出链状共轭二烯的结构单元和/或来自其它的乙烯基化合物的结构单元。其含量相对于聚合物嵌段[A]中的全部结构单元通常为5重量%以下,优选为3重量%以下,更优选为1重量%以下。

[0046] 作为芳香族乙烯基化合物,可举出:苯乙烯; α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯等具有烷基作为取代基的苯乙烯类;4-单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、4-单氟苯乙烯等具有卤原子作为取代基的苯乙烯类;4-苯基苯乙烯等具有芳基作为取代基的苯乙烯类;4-甲氧基苯乙烯、3,5-二甲氧基苯乙烯等具有烷氧基作为取代基的苯乙烯类等。在这些中,在吸湿性的方面上,优选苯乙烯类、具有烷基作为取代基的苯乙烯类、具有芳基作为取代基的苯乙烯类等不含有极性基团的芳香族乙烯基化合物;从工业上的易取得性出发特别优选苯乙烯。

[0047] 作为链状共轭二烯和其它乙烯基化合物,可举出与后述的成为聚合物嵌段[B]的结构单元的链状共轭二烯和其它乙烯基化合物同样的化合物。

[0048] 聚合物嵌段[B]以来自链状共轭二烯化合物的结构单元作为主成分。在聚合物嵌段[B]中,来自链状共轭二烯化合物的结构单元的含量相对于聚合物嵌段[B]中的全部结构单元通常为80重量%以上,优选为90重量%以上,更优选为95重量%以上。

[0049] 聚合物嵌段[B]也可以包含除了来自链状共轭二烯化合物的结构单元以外的成分。作为其它成分,可举出:来自芳香族乙烯基化合物的结构单元和/或来自其它的乙烯基化合物的结构单元等。其含量相对于聚合物嵌段[B]中的全部结构单元通常为20重量%以下,优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下。

[0050] 当来自链状共轭二烯化合物的结构单元处于上述范围时,树脂组合物[F]的耐热冲击性、低温的粘接性优异。

[0051] 作为链状共轭二烯化合物,只要是具有链状结构的共轭二烯化合物则没有特别限定。其中,从吸湿性的观点出发,优选1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等不含有极性基团的链状共轭二烯系化合物,从工业上的易取得性出发,特别优选1,3-丁二烯、异戊二烯。

[0052] 作为其它乙烯基系化合物,可举出链状乙烯基化合物、环状乙烯基化合物、不饱和的环状酸酐、不饱和酰亚胺化合物等。这些化合物可以具有腈基、烷氧基羰基、羟基羰基、卤原子等取代基。在这些中,从吸湿性的观点出发,优选乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-二十碳烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯等碳原子数为2~20的链状烯烃;乙烯基环己烯、降冰片烯等碳原子数为5~20的环状烯烃;1,3-环己二烯、降冰片二烯等环状二烯化合物等不具有极性基团的化合物。

[0053] 在嵌段共聚物[C]中,在将全部聚合物嵌段[A]在嵌段共聚物[C]总体中所占的重量百分比设为 w_A 、将全部聚合物嵌段[B]在嵌段共聚物[C]总体中所占的重量百分比设为 w_B 时, w_A 与 w_B 的比($w_A:w_B$)为30:70~60:40,优选为35:65~55:45,更优选为40:60~50:50。当比($w_A:w_B$)处于该范围时,可得到具有粘接性和适度的耐热性的树脂组合物[F]。

[0054] 在嵌段共聚物[C]中,聚合物嵌段[A]的数量通常为3个以下,优选为2个,聚合物嵌段[B]的数量通常为2个以下,优选为1个。

[0055] 多个聚合物嵌段[A]可以彼此相同或相异。此外,在具有多个聚合物嵌段[B]的情况下,聚合物嵌段[B]可以彼此相同或相异。

[0056] 嵌段共聚物[C]的嵌段的形态可以是线性嵌段,也可以是径向嵌段,线性嵌段的嵌段共聚物[C]的机械强度优异,因此优选。嵌段共聚物[C]的最优选的形态是在聚合物嵌段[B]的两端键合了聚合物嵌段[A]的[A]-[B]-[A]型的三嵌段共聚物。

[0057] 嵌段共聚物[C]的分子量以使用将四氢呋喃(THF)作为溶剂的凝胶渗透气相色谱法(GPC)而测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)计,通常为40000~200000,优选为45000~150000,更优选为50000~100000。此外,嵌段共聚物[C]的分子量分布(M_w/M_n)优选为3以下,更优选为2以下,特别优选为1.5以下。当使 M_w 和 M_w/M_n 为上述范围时,可得到耐热性、机械强度良好的树脂组合物[F]。

[0058] 嵌段共聚物[C]的制造方法没有特别限定,能够采用公知的方法。例如,可举出:通过活性阴离子聚合等方法,使含有芳香族乙烯基化合物作为主成分的单体混合物(a)和含

有链状共轭二烯化合物作为主成分的单体混合物 (b) 相互聚合的方法;使含有芳香族乙烯基化合物作为主成分的单体混合物 (a) 和含有链状共轭二烯化合物作为主成分的单体混合物 (b) 依次聚合后,利用公知的偶联剂使聚合物嵌段[B]的末端彼此偶联的方法等。

[0059] 上述单体混合物 (a) 中的芳香族乙烯基化合物的含量通常为95重量%以上,优选为97重量%以上,更优选为99重量%以上。此外,上述单体混合物 (b) 中的链状共轭二烯化合物的含量通常为80重量%以上,优选为90重量%以上,更优选为95重量%以上。

[0060] (嵌段共聚物氢化物[D])

[0061] 嵌段共聚物氢化物[D]是将上述的嵌段共聚物[C]的主链及侧链的碳-碳不饱和键以及芳香环的碳-碳不饱和键氢化而得到的高分子。

[0062] 其氢化率通常为90%以上,优选为97%以上,更优选为99%以上。氢化率越高,得到的树脂组合物[F]的耐热性、耐久性越良好。

[0063] 嵌段共聚物氢化物[D]的氢化率能够通过测定嵌段共聚物氢化物[D]的¹H-NMR来求出。

[0064] 嵌段共聚物氢化物[D]的分子量以使用将THF作为溶剂的GPC而测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)计,通常为40000~200000,优选为45000~150000,更优选为50000~100000。此外,嵌段共聚物氢化物[D]的分子量分布(M_w/M_n)优选为3以下,更优选为2以下,特别优选为1.5以下。当使M_w和M_w/M_n为上述范围时,可得到耐热性、机械强度良好的树脂组合物[F]。

[0065] 不饱和键的氢化方法、反应方式等没有特别限定,只要按照公知的方法进行即可,优选能够提高氢化率、聚合物链断裂反应少的氢化方法。作为这样的氢化方法,可举出例如W02011/096389号单行本、W02012/043708号单行本等所记载的方法。

[0066] 在氢化反应结束后,将氢化催化剂或者氢化催化剂及聚合催化剂从反应溶液中除去后,能够从得到的溶液中分离嵌段共聚物氢化物[D]。分离的嵌段共聚物氢化物[D]的形态没有限定,通常制成颗粒形状而能够供于其后的添加剂的配合、烷氧基甲硅烷基的导入反应。

[0067] (改性嵌段共聚物氢化物[E])

[0068] 改性嵌段共聚物氢化物[E]是在上述嵌段共聚物氢化物[D]中导入烷氧基甲硅烷基而得到的。

[0069] 通过在嵌段共聚物氢化物[D]中导入烷氧基甲硅烷基,从而能够赋予对铜箔及聚酰亚胺系树脂膜的牢固的粘接性。

[0070] 作为烷氧基甲硅烷基,可举出:三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等三(碳原子数为1~6的烷氧基)甲硅烷基;甲基二甲氧基甲硅烷基、甲基二乙氧基甲硅烷基、乙基二甲氧基甲硅烷基、乙基二乙氧基甲硅烷基、丙基二甲氧基甲硅烷基、丙基二乙氧基甲硅烷基等(碳原子数为1~20的烷基)二(碳原子数为1~6的烷氧基)甲硅烷基;苯基二甲氧基甲硅烷基、苯基二乙氧基甲硅烷基等(芳基)二(碳原子数为1~6的烷氧基)甲硅烷基等。此外,烷氧基甲硅烷基可以经由碳原子数为1~20的亚烷基、碳原子数为2~20的亚烷基羰基亚烷基等2价的有机基团与嵌段共聚物氢化物[D]键合。

[0071] 烷氧基甲硅烷基向嵌段共聚物氢化物[D]的导入量相对于100重量份的嵌段共聚物氢化物[D]通常为0.1~10重量份,优选为0.2~5重量份,更优选为0.5~3重量份。当烷氧

基甲硅烷基的导入量过多时,有可能在保存得到的改性嵌段共聚物氢化物[E]的过程中,被少量的水分等分解的烷氧基甲硅烷基彼此进行交联而凝胶化,熔融成型时的流动性下降,对于铜箔、聚酰亚胺系树脂膜的粘接性下降。此外,当烷氧基甲硅烷基的导入量过少时,对于铜箔、聚酰亚胺系树脂膜的粘接性可能下降。

[0072] 改性嵌段共聚物氢化物[E]能够按照公知的方法制造。例如,可举出W02012/043708号单行本、W02013/176258号单行本等所记载的方法。

[0073] 更具体而言,可举出:在有机过氧化物的存在下使烯属不饱和硅烷化合物与上述嵌段共聚物氢化物[D]反应的方法。

[0074] 作为使用的烯属不饱和硅烷化合物,只要能够与嵌段共聚物氢化物[D]接枝聚合而在嵌段共聚物氢化物[D]中导入烷氧基甲硅烷基,则没有特别限定。

[0075] 例如,可良好地使用:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等乙烯基三烷氧基硅烷化合物;烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷等烯丙基三烷氧基硅烷化合物;二甲氧基甲基乙烯基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷等二烷氧基烷基乙烯基硅烷化合物;对苯乙烯基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三乙氧基硅烷等对苯乙烯基三烷氧基硅烷化合物;3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷化合物;3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲乙氧基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基烷基二烷氧基硅烷化合物等。这些烯属不饱和硅烷化合物可以分别单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0076] 烯属不饱和硅烷化合物的使用量相对于100重量份的嵌段共聚物氢化物[D]通常为0.1~10重量份,优选为0.2~5重量份,更优选为0.5~3重量份。

[0077] 作为过氧化物,优选使用1分钟半衰期温度为170~190℃的过氧化物。例如,可良好地使用:叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、二叔己基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、二叔丁基过氧化物、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯等。这些过氧化物可以分别单独使用,也可以将2种以上组合使用。过氧化物的使用量相对于100重量份的嵌段共聚物氢化物[D]通常为0.05~2重量份,优选为0.1~1重量份,更优选为0.2~0.5重量份。

[0078] 使上述的嵌段共聚物氢化物[D]和烯属不饱和硅烷化合物在过氧化物的存在下反应的方法没有特别限定。例如,能够通过使用双轴混炼机以期望的温度混炼期望的时间,从而在嵌段共聚物氢化物[D]中导入烷氧基甲硅烷基。双轴混炼机的混炼温度通常为180~220℃,优选为185~210℃,更优选为190~200℃。加热混炼时间通常为0.1~10分钟,优选为0.2~5分钟,更优选为0.3~2分钟左右。使温度、停留时间为上述范围而连续进行混炼、挤出即可。得到的改性嵌段共聚物氢化物[E]的形态没有限定,通常制成颗粒形状而能够供于其后的交联助剂等添加剂的配合。

[0079] 关于改性嵌段共聚物氢化物[E]的分子量,由于导入的烷氧基甲硅烷基的量少,因此与用作原料的嵌段共聚物氢化物[D]的分子量相比基本上没有变化。另一方面,由于在过氧化物的存在下与烯属不饱和硅烷化合物反应,因此聚合物的交联反应、断裂反应随之发生,改性嵌段共聚物氢化物[E]的分子量分布的值变大。

[0080] 改性嵌段共聚物氢化物[E]的分子量以使用将THF作为溶剂的GPC而测定的聚苯乙

烯换算的重均分子量 (Mw) 计,通常为40000~200000,优选为50000~150000,更优选为60000~100000。此外,分子量分布 (Mw/Mn) 优选为3.5以下,更优选为2.5以下,特别优选为2.0以下。当使Mw和Mw/Mn为上述范围时,改性嵌段共聚物氢化物[E]的耐热性、机械强度得以维持。

[0081] (树脂组合物[F])

[0082] 本发明的树脂组合物[F]含有上述的改性嵌段共聚物氢化物[E]以及交联助剂。

[0083] 通过在改性嵌段共聚物氢化物[E]中配合交联助剂,从而能够通过加热、高能束照射等处理进行交联而使其不会融化,使耐热性提高。

[0084] (交联助剂)

[0085] 作为使用的交联助剂,可举出例如:三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯、二烯丙基富马酸酯、二烯丙基马来酸酯、三甲基偏苯三酸酯、三烯丙基苯六甲酸酯、二烯丙基苯六甲酸酯、二乙烯基苯、乙烯基丁酸酯或乙烯基硬脂酸酯等多官能性化合物;

[0086] 乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇的重复数量为9~14的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、2-甲基-1,8-辛二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯这样的多官能性甲基丙烯酸酯化合物;

[0087] 聚乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯这样的多官能性丙烯酸酯化合物等。

[0088] 这些交联助剂可以分别单独使用,此外也可以将2种以上组合使用。

[0089] 交联助剂的使用量相对于100重量份的改性嵌段共聚物氢化物[E]通常为0.1~15重量份,优选为0.2~10重量份,更优选为0.5~5重量份。在交联助剂的使用量过少的情况下,提高树脂组合物[F]的耐热性的效果小,而在使用量过多的情况下,电绝缘性可能降低。

[0090] 在改性嵌段共聚物氢化物[E]中配合交联助剂的方法没有特别限制。例如,可举出:在添加改性共聚物氢化物[E]和交联助剂后,使用双轴混炼机、挤出机等进行熔融混炼而均匀混合的方法;使改性嵌段共聚物氢化物[E]溶解于甲苯、二甲苯等有机溶剂中,在该溶液中添加交联助剂并均匀混合的方法等。

[0091] (其它添加剂)

[0092] 在树脂组合物[F]中,为了使机械特性、化学特性提高,能够配合有机过氧化物、抗氧化剂、阻燃剂等。

[0093] 使用的有机过氧化物优选其分解起始温度为使树脂组合物[F]与聚酰亚胺系树脂膜、铜箔粘接的温度以上、通常100℃以上、优选120℃以上、更优选140℃以上的有机过氧化物。具体而言,优选半衰期(50%分解所需要的时间)成为1小时的温度为通常100℃以上、优选120℃以上、更优选140℃以上的有机过氧化物。

[0094] 通过在树脂组合物[F]中配合有机过氧化物,能够促进加热时的交联。

[0095] 作为这样的有机过氧化物的具体例子,可举出:1,1-二(叔丁基过氧化)-2-甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷、正丁基-4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸酯、二枯基过氧化物、二叔己基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、二叔丁基过氧

化物、蒽醌过氧化氢等。这些有机过氧化物可以分别单独使用,此外也可以将2种以上组合使用。

[0096] 有机过氧化物的配合量相对于100重量份的改性嵌段共聚物氢化物[E]通常为5重量份以下,优选为4重量份以下,更优选为3重量份以下。

[0097] 在有机过氧化物的使用量过多的情况下,有可能树脂组合物[F]的保存稳定性下降,此外,加热交联后的树脂组合物[F]的机械强度下降。

[0098] 在树脂组合物[F]中配合有机过氧化物的方法优选:使改性嵌段共聚物氢化物[E]和交联助剂溶解于有机溶剂中,在该溶液中添加有机过氧化物,使有机过氧化物在不易分解的温度溶解而均匀配合的方法。

[0099] 此外,在树脂组合物[F]中也能够配合抗氧化剂、阻燃剂等而使长期的热稳定性提高、赋予阻燃性等。

[0100] 这些添加剂的配合量相对于100重量份的改性嵌段共聚物氢化物[E]通常为10重量份以下,优选为5重量份以下,更优选为3重量份以下。

[0101] 作为抗氧化剂,可举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等。

[0102] 作为酚系抗氧化剂,可举出:3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯、二丁基羟基甲苯、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、 α -生育酚、2,2,4-三甲基-6-羟基-7-叔丁基色烷、四(亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、(四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)等。

[0103] 作为磷系抗氧化剂,可举出:双十八烷基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-联苯二亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯等。

[0104] 作为硫系抗氧化剂,可举出硫代二丙酸双十八烷基酯、硫代二丙酸双十二烷基酯等。

[0105] 作为阻燃剂,可举出通常用于树脂等的阻燃化的卤化物以及锑化物等无机系阻燃剂。

[0106] 作为卤化物,可举出例如:四溴双酚A、溴化环氧系、卤化聚碳酸酯等。作为无机系阻燃剂,可举出:三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑、焦锑酸钠、氢氧化铝等。

[0107] 在树脂组合物[F]中配合抗氧化剂、阻燃剂等的方法没有特别限制。例如,可举出:与配合交联助剂同样地,对树脂组合物进行熔融混炼的方法、使其成为溶液状而配合的方法。

[0108] 如上述那样进行而制造的树脂组合物[F]能够以颗粒状、膜状的固体状态或者溶解或分散于有机溶剂中的溶液状态提供于聚酰亚胺系树脂膜、铜箔的粘接用途等。

[0109] 在使用树脂组合物[F]作为聚酰亚胺系树脂膜、铜箔的粘接剂的情况下,在通过加热、高能束照射进行交联而使其不融化前,将其热压合在基材而使其粘接,然后,进一步加热、照射高能束等而使其交联,赋予耐热性。

[0110] 使树脂组合物[F]与聚酰亚胺系树脂膜、铜箔粘接的温度通常为100~250℃,优选为120~230℃,更优选为140~200℃。在粘接的温度低于100℃的情况下,无法得到牢固的粘接性,在超过250℃的情况下,树脂组合物[F]的机械强度可能降低。

[0111] 作为使树脂组合物[F]与聚酰亚胺系树脂膜、铜箔粘接后使树脂组合物[F]的耐热性提高的方法,可举出使用加热的方法、使用高能束照射的方法。在使用加热的方法中,通常在130~200℃,优选在140~180℃,更优选在140~160℃进行热处理。在使用 γ 射线、电子束等高能束照射的方法中,照射量通常为25~500kGy,优选为50~400kGy,更优选为100~300kGy。在照射量比该范围少的情况下,提高树脂组合物[F]的耐热性的效果变小,在超过该范围的情况下经济性可能变差。

[0112] 2. 树脂层叠体

[0113] 本发明的树脂层叠体(以下,有时称为“树脂层叠体[G]”)是在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面层叠由树脂组合物[F]形成的层而得到的。

[0114] 本发明所使用的聚酰亚胺系树脂膜是由在重复结构单元中具有酰亚胺结构的高分子形成的膜。作为具体例子,可举出聚酰亚胺膜、聚酰胺酰亚胺膜、聚醚酰亚胺膜、双马来酰亚胺树脂膜等。

[0115] 聚酰亚胺系树脂膜的厚度没有特别限定,通常为10~200 μm ,优选为20~150 μm ,更优选为30~100 μm 。当厚度处于该范围时,电绝缘性、机械强度、弯曲性等良好,作为柔性印刷基板用绝缘膜是优选的。

[0116] 在聚酰亚胺系树脂膜层叠的树脂组合物[F]层的厚度通常为2~500 μm ,优选为5~200 μm ,更优选为10~100 μm 。当厚度处于该范围时,对于金属箔的粗化面也具有充分的粘接性,弯曲性、机械强度也良好,因此是优选的。

[0117] 在聚酰亚胺系树脂膜层叠有树脂组合物[F]的树脂层叠体[G]隔着由树脂组合物[F]形成的层与金属箔粘接,因此能够提供有利于制造高密度柔性印刷基板的树脂层叠金属箔。此外,树脂层叠体[G]也能够隔着由树脂组合物[F]形成的层与玻璃板、铝箔、不锈钢箔等其它金属箔、其它聚酰亚胺系树脂膜等牢固地粘接而提供复合多层层叠体。

[0118] 3. 树脂层叠金属箔

[0119] 本发明的树脂层叠金属箔(以下,有时称为“树脂层叠金属箔[H]”)是在聚酰亚胺系树脂膜的至少一面隔着由树脂组合物[F]形成的层而层叠金属箔而得到的。

[0120] 作为金属箔,可举出铜箔、铝箔、镍箔、铬箔、金箔、银箔等,特别优选铜箔。作为铜箔,能够使用压延铜箔、对压延铜箔进行了表面粗化的铜箔等。使用的金属箔的厚度没有特别限制。金属箔的厚度通常为1.5~70 μm 。

[0121] 金属箔的表面粗化状态没有特别限制,根据使用目的适当选择即可。在使用树脂层叠金属箔[H]制造高频用柔性印刷基板的情况下,使用的金属箔的表面粗糙度以轮廓最大高度Rz计通常为3.0 μm 以下,优选为1.5 μm 以下,更优选为1.0 μm 以下。当轮廓最大高度Rz处于该范围时,可得到高频区域的传输损失小的柔性印刷基板,还存在如下效果:得到的3层CCL的将金属箔蚀刻除去后的基材膜部位的透明性良好,在装配柔性印刷基板时易于定位。

[0122] 在制造树脂层叠金属箔[H]时,使用本发明的树脂组合物[F]将聚酰亚胺系树脂膜和金属箔粘接的方法没有特别限定。例如,能够举出:将树脂组合物[F]成型为膜状,以使该膜隔在聚酰亚胺树脂膜与金属箔之间的状态进行热压合的方法;将树脂组合物[F]以溶液的形态涂敷于金属箔表面,使溶剂蒸发,由此在金属箔表面上形成由树脂组合物[F]形成的层,隔着该由树脂组合物[F]形成的层,使金属箔与聚酰亚胺系树脂膜面对而进行热压合的

方法等。

[0123] 作为用于使聚酰亚胺系树脂膜和金属箔隔着由树脂组合物[F]形成的层牢固地粘接的具体方法,可举出例如使用热压成型机、辊式压制机、真空层压机等装置在如下的条件下进行处理的方法:温度通常为100~250℃,优选为120~220℃,更优选为140~200℃;压力通常为0.05~2.0MPa,优选为0.1~1.0MPa,更优选为0.2~0.8MPa;压合时间通常为1~2000秒,优选为5~1500秒,更优选为10~1000秒。

[0124] 得到的树脂层叠金属箔[H]能够进一步通过使用烘箱等加热、照射 γ 射线、电子束等高能束等处理,进一步推进树脂组合物[F]层的交联而提高耐热性。

[0125] 本发明的树脂层叠金属箔[H]的层结构没有特别限定。例如,可举出:聚酰亚胺系树脂膜/由树脂组合物[F]形成的层/金属箔这样的3层结构、金属箔/由树脂组合物[F]形成的层/聚酰亚胺系树脂膜/由树脂组合物[F]形成的层/金属箔这样的5层结构等。

[0126] 本发明的树脂层叠金属箔[H]能够作为柔性印刷基板制造用的材料而使用,此外,由于特别在使用表面粗糙度小的金属箔的情况下,也能够将聚酰亚胺系树脂膜和金属箔牢固地粘接,因此能够良好地用作高频柔性印刷基板用材料。

[0127] 实施例

[0128] 以下示出实施例并进一步详细说明本发明,但本发明并不限定于以下的实施例。另外,只要没有特别限定,“份”和“%”为重量基准。

[0129] 本实施例中的评价通过以下的方法进行。

[0130] (1) 重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)

[0131] 嵌段共聚物[C]和嵌段共聚物氢化物[D]的分子量通过将THF作为洗脱液的GPC而在38℃进行测定,以标准聚苯乙烯换算值的形式求出。作为测定装置,使用TOSOH CORPORATION制造的HLC8020GPC。

[0132] (2) 氢化率

[0133] 关于嵌段共聚物氢化物[D]的主链、侧链及芳香环的氢化率,测定¹H-NMR光谱而算出。

[0134] (3) 由树脂组合物[F]形成的层和树脂膜的粘接性的评价

[0135] 制作由树脂组合物[F]形成的厚度300~400 μ m的膜/厚度50~200 μ m的树脂膜的2层结构的剥离强度测定用的树脂层叠体样品。接着,将该样品切成宽度15mm \times 长度150mm的大小,制成剥离强度测定用的试验片。

[0136] 将该试验片的由树脂组合物[F]形成的层与树脂膜的界面的一部分剥开,以仅牵引树脂膜的方式固定在拉伸试验机(产品名“AGS-10KNX”、岛津制作所制造),以剥离速度100mm/分钟,按照JIS K 6854-2进行180°剥离试验,测定剥离强度。

[0137] 关于粘接性的评价,剥离强度为10N/cm以上的情况评价为粘接性良好(O),低于10N/cm的情况评价为不充分(X)。

[0138] (4) 由树脂组合物[F]形成的层和铜箔的粘接性的评价

[0139] 制作聚酰亚胺系树脂膜/由树脂组合物[F]形成的层/铜箔的3层结构的树脂层叠铜箔,将该样品切成宽度15mm \times 长度150mm的大小,制成剥离强度测定用的试验片。

[0140] 将该试验片的由树脂组合物[F]形成的层与铜箔的界面的一部分剥开,以仅牵引铜箔的方式固定在与上述同样的拉伸试验机,以剥离速度100mm/分钟,按照JIS K 6854-2

进行180°剥离试验,测定剥离强度。关于粘接性的评价,剥离强度为10N/cm以上的情况评价为粘接性良好(O),低于10N/cm的情况评价为不充分(X)。

[0141] (5)耐热性的评价

[0142] 制作聚酰亚胺系树脂膜/由树脂组合物[F]形成的层/铜箔的3层结构的树脂层叠铜箔[H],将该样品切成宽度100mm×长度200mm的大小,制成耐热性评价用的试验片。

[0143] 在温度260℃的烘箱中将该试验片保持60秒后,目视检查外观而检查有无异常,该260℃的温度是与通用的回流焊工序同等的条件。

[0144] 关于耐热性的评价,在外观检查中没有确认变形、剥离、发泡、膨胀等异常的情况评价为良好(O),确认异常的情况评价为不良(X)。

[0145] (6)介电常数·介电损耗角正切的测定

[0146] 制作由树脂组合物[F]形成的宽度10mm×长度30mm×厚度3mm的试验片,按照ASTM D2520,使用空腔谐振器法,以频率1GHz、温度:23℃,在空气中测定介电常数及介电损耗角正切。

[0147] [制造例1]改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的制造

[0148] (嵌段共聚物[C₁])

[0149] 在内部被充分氮气置换的、具有搅拌装置的反应器中,加入400份的脱水环己烷、25.0份脱水苯乙烯以及0.475份的二正丁醚。一边在60℃搅拌全部内容物,一边加入0.88份的正丁基锂的15%环己烷溶液而引发聚合,一边搅拌一边在60℃使其反应60分钟。在该时刻,利用气相色谱(GC)分析反应液,结果聚合转化率为99.5%。

[0150] 接着,在反应液中加入50.0份的脱水异戊二烯,在60℃继续搅拌30分钟。在该时刻,利用GC分析反应液,结果聚合转化率为99.5%。

[0151] 然后,进一步在反应液中加入25.0份的脱水苯乙烯,在60℃搅拌60分钟。在该时刻,利用GC分析反应液,结果聚合转化率几乎为100%。在此,加入0.5份的异丙醇使反应终止,得到聚合物溶液。

[0152] 聚合物溶液所包含的嵌段共聚物[C₁]的重均分子量(M_w)为47200,分子量分布(M_w/M_n)为1.04,wA:wB=50:50。

[0153] (嵌段共聚物氢化物[D₁])

[0154] 接着,将上述的聚合物溶液转移到具有搅拌装置的耐压反应器中,添加8.0份的硅藻土担载型镍催化剂(产品名“E22U”、镍担载量60%、日挥触媒化成公司制造)作为氢化催化剂、以及100份的脱水环己烷,进行混合。将反应器内部用氢气置换,进而一边搅拌溶液一边供给氢,以温度190℃、压力4.5MPa进行6小时氢化反应。

[0155] 通过氢化反应而得到的反应溶液所包含的嵌段共聚物氢化物[D₁]的重均分子量(M_w)为49900,分子量分布(M_w/M_n)为1.06。

[0156] 在氢化反应结束后,过滤反应溶液而除去氢化催化剂,然后添加2.0份的溶解了0.1份的作为酚系抗氧化剂的四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(产品名“Songnox1010”、松原产业公司制造)的二甲苯溶液,使其溶解。

[0157] 接着,使用金属纤维制过滤器(孔径0.4μm、NICHIDAI CO.,LTD.制造)过滤上述溶液而除去微小的固体成分后,使用圆筒型浓缩干燥器(产品名“contro”、日立制作所公司制造),在温度260℃、压力0.001MPa以下的条件下,从溶液除去作为溶剂的环己烷、二甲苯及

其它挥发成分。将熔融聚合物从模头挤出成股状，冷却后，使用造粒机制作95份的嵌段共聚物氢化物[D₁]的颗粒。

[0158] 得到的颗粒状的嵌段共聚物氢化物[D₁]的重均分子量(M_w)为49500，分子量分布(M_w/M_n)为1.10，氢化率几乎为100%。

[0159] (改性嵌段共聚物氢化物[E₁])

[0160] 相对于100份的得到的嵌段共聚物氢化物[D₁]的颗粒，添加2.0份的乙烯基三甲氧基硅烷、以及0.2份的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(产品名“PERHEXA(注册商标)25B”、日油公司制造)。使用二轴挤出机，以树脂温度200℃、停留时间60~70秒混炼该混合物，挤出成股状，进行空冷后，使用造粒机进行切割，得到96份的具有烷氧基甲硅烷基的改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的颗粒。

[0161] 将10份的得到的改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的颗粒溶解于100份的环己烷中后，注入到400份的脱水甲醇中，使改性嵌段共聚物氢化物[E₁]凝固，过滤凝固物。在25℃对过滤物进行真空干燥，分离出9.0份的改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的团粒。

[0162] 测定改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的FT-IR光谱。在与来自乙烯基三甲氧基硅烷的Si-OCH₃基、Si-CH₂基的吸收带(1075cm⁻¹、808cm⁻¹和766cm⁻¹)不同的位置，在1090cm⁻¹观察到来自Si-OCH₃基的新吸收带，在825cm⁻¹和739cm⁻¹观察到来自Si-CH₂基的新吸收带。

[0163] 此外，测定改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的¹H-NMR光谱(重氯仿中)。在3.6ppm观察到基于甲氧基的质子的峰，根据峰面积比确认了相对于100份的嵌段共聚物氢化物[D₁]键合有1.8份的乙烯基三甲氧基硅烷。

[0164] [实施例1]树脂组合物[F₁]的制造

[0165] 在100份的制造例1中得到的改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的颗粒中混合3份的三烯丙基异氰脲酸酯，使用具有具备37mmφ的螺杆的双轴混炼机的T型模头式膜熔融挤出成型机(T型模头宽度300mm)、铸辊(带有印花图案)、以及具备橡胶制轧辊及片材取出装置的挤出片材成型机，以熔融树脂温度200℃、T型模头温度200℃、铸辊温度80℃的成型条件进行挤出成型，得到由在改性嵌段共聚物氢化物[E₁]中配合三烯丙基异氰脲酸酯的树脂组合物[F₁]形成的膜(厚度50、100、400μm、宽度230mm)。将得到的树脂组合物[F₁]的膜卷在辊上而回收。

[0166] (树脂组合物[F₁]的交联性)

[0167] 为了使树脂组合物[F₁]的膜(厚度400μm)交联，进行γ射线照射(照射量100kGy、KOGA ISOTOPE公司)。从照射了γ射线的树脂组合物[F₁]的膜和未照射的树脂组合物[F₁]的膜分别切出宽度100mm、长度200mm的试验片，在烘箱中在260℃保持60秒，结果未照射γ射线的膜熔融了，但照射了γ射线的膜没有熔融而保持形状，由此确认了进行交联而提高了耐热性。

[0168] (电气特性)

[0169] 使用热压成型机，重叠树脂组合物[F₁]的膜，在150℃进行压缩成型而制作厚度3mm的片材。与上述同样地对该片材进行γ射线照射，从片材切出试验片，测定频率1GHz时的介电常数和介电损耗角正切。介电常数为2.19，介电损耗角正切为0.0019，是充分小而良好的值。

[0170] [实施例2]树脂层叠体[G₁-(F₁/a₁)]的制造

[0171] 重叠树脂组合物[F₁]的膜(厚度400μm)和聚酰亚胺膜[a₁](产品名“Kapton(注册商标)200H”、厚度50μm、DU PONT-TORAY CO.,LTD.制造),将该层叠体切成长度200mm、宽度200mm,使用真空层压机(PVL0202S、Nisshinbo Mechatronics Inc.制造)在120℃的温度进行5分钟真空脱气后,以压合压力0.1MPa加压1分钟,由此制作树脂组合物[F₁]/聚酰亚胺膜[a₁]的2层结构的树脂层叠体[G₁-(F₁/a₁)]。

[0172] 在得到的树脂层叠体[G₁-(F₁/a₁)]中,树脂组合物[F₁]和聚酰亚胺膜[a₁]的剥离强度为2N/cm以下,处于较弱地粘接的状态。该树脂层叠体[G₁-(F₁/a₁)]能够通过进一步加热压合而牢固地粘接。此外,隔着树脂组合物[F₁]对铜箔、铝箔、不锈钢箔、玻璃、ITO蒸镀玻璃、陶瓷等,也可通过加热压合而牢固地粘接。

[0173] 使用上述真空层压机,以温度170℃、压合压力0.1MPa,对上述中得到的树脂层叠体[G₁-(F₁/a₁)]加压15分钟。使用得到的树脂层叠体[G₁-(F₁/a₁)]评价树脂组合物[F₁]对聚酰亚胺膜[a₁]的粘接性,结果剥离强度为29N/cm,粘接性的评价为(○)。

[0174] [实施例3、4]树脂层叠体[G₂-(F₁/a₂)],[G₃-(F₁/a₃)]的制造

[0175] 代替聚酰亚胺膜[a₁],使用聚酰亚胺膜[a₂](产品名“UPILEX(注册商标)-50S”、厚度50μm、宇部兴产公司制造)或聚酰亚胺膜[a₃](产品名“APICAL(注册商标)50AH”、厚度50μm、Kaneka Corporation制造),除此以外与实施例2同样地进行,制作树脂层叠体[G₂-(F₁/a₂)]和[G₃-(F₁/a₃)]。

[0176] 使用得到的树脂层叠体[G₂-(F₁/a₂)]和[G₃-(F₁/a₃)],评价与树脂组合物[F₁]的粘接性,结果剥离强度分别为28N/cm和25N/cm,评价均为(○)。

[0177] [比较例1~4]

[0178] 代替聚酰亚胺膜[a₁],分别使用(比较例1)聚对苯二甲酸乙二酯膜[b](产品名“LUMIRROR(注册商标)S10”、厚度50μm、TORAY INDUSTRIES,INC.制造)、(比较例2)聚苯硫醚膜[c](产品名“TORELINA(注册商标)3030”、厚度50μm、TORAY INDUSTRIES,INC.制造)、(比较例3)聚碳酸酯膜[d](产品名“Panlite(注册商标)PC-2151”、厚度200μm、帝人公司制造)或(比较例4)聚醚砜膜[e](产品名“Sumilite(注册商标)FS-1300”、厚度100μm、Sumitomo Bakelite Co.,Ltd.制造),除此以外与实施例2同样地进行,制作树脂层叠体[F₁/b]、[F₁/c]、[F₁/d]及[F₁/e]。

[0179] 使用得到的树脂层叠体[F₁/b]、[F₁/c]、[F₁/d]及[F₁/e],评价树脂组合物[F₁]对各树脂膜的粘接性,结果剥离强度均为2N/cm以下,对任一树脂膜评价均为(×)。

[0180] [实施例5]树脂层叠铜箔[H₁-(a₁/F₁/Cu)]的制造

[0181] 依次层叠与实施例2中使用的聚酰亚胺膜相同的聚酰亚胺膜[a₁]/实施例1中制造的树脂组合物[F₁]的膜(厚度50μm)/铜箔(产品名“FV-WS”、厚度18μm、轮廓最大高度(Rz):1.5μm、古河电工公司制造)。将该层叠体切成长度200mm、宽度200mm,使用真空层压机在170℃的温度进行5分钟真空脱气后,以压合压力0.1MPa加压15分钟,由此制作树脂层叠铜箔[H₁-(a₁/F₁/Cu)]。

[0182] (粘接性的评价)

[0183] 使用树脂层叠铜箔[H₁-(a₁/F₁/Cu)],评价树脂组合物[F₁]对铜箔的粘接性,结果树脂组合物[F₁]和铜箔的剥离强度为18N/cm,评价为(○)。

[0184] (耐热性的评价)

[0185] 为了提高树脂层叠铜箔[H₁-(a₁/F₁/Cu)]的树脂组合物[F₁]层的耐热性,与实施例1同样地对树脂层叠铜箔[H₁-(a₁/F₁/Cu)]进行γ射线的照射(照射量100kGy)。

[0186] 从照射了γ射线的树脂层叠铜箔[H₁-(a₁/F₁/Cu)]切出宽度100mm、长度200mm的试验片,在烘箱中在260℃保持60秒,结果在试验片的外观上没有确认到异常,而确认到耐热性高。另一方面,以相同条件评价未照射γ射线的树脂层叠铜箔[H₁-(a₁/F₁/Cu)],结果伴随着树脂组合物[F₁]层变形,聚酰亚胺膜的一部分从铜箔剥离,耐热性不足。

[0187] [比较例5]树脂层叠铜箔[H₂-(a₁/E₁/Cu)]的制造

[0188] 使用制造例1中得到改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的颗粒,除此以外与实施例1同样地进行挤出成型,得到由改性嵌段共聚物氢化物[E₁]形成的膜(厚度50μm、宽度230mm)。

[0189] 接着,代替树脂组合物[F₁],使用改性嵌段共聚物氢化物[E₁]的膜,除此以外与实施例2同样地进行,依次层叠聚酰亚胺膜[a₁]/由改性嵌段共聚物氢化物[E₁]形成的膜(厚度50μm)/铜箔。将该层叠体切成长度200mm、宽度200mm,使用真空层压机在170℃的温度进行5分钟真空脱气后,以压合压力0.1MPa加压15分钟,由此制作树脂层叠铜箔[H₂-(a₁/E₁/Cu)]。

[0190] (粘接性的评价)

[0191] 使用树脂层叠铜箔[H₂-(a₁/E₁/Cu)],评价改性嵌段共聚物氢化物[E₁]对铜箔的粘接性,结果改性嵌段共聚物氢化物[E₁]和铜箔的剥离强度为20N/cm,评价为(○)。

[0192] (耐热性的评价)

[0193] 与实施例1同样地对树脂层叠铜箔[H₂-(a₁/E₁/Cu)]进行γ射线的照射(照射量100kGy)。从照射了γ射线的树脂层叠铜箔[H₂-(a₁/E₁/Cu)]切出宽度100mm×长度200mm的试验片,在烘箱中在260℃保持60秒,结果伴随着改性嵌段共聚物氢化物[E₁]层变形,聚酰亚胺膜的一部分从铜箔剥离,耐热性不足。

[0194] [制造例2]改性嵌段共聚物氢化物[E₂]的制造

[0195] (嵌段共聚物[C₂])

[0196] 在制造例1中,分3次依次分别加入30.0份的苯乙烯、60.0份的异戊二烯、10.0份的苯乙烯,将正丁基锂(15%环己烷溶液)变为0.80份,除此以外与制造例1同样地进行聚合反应和反应终止操作。

[0197] 得到的嵌段共聚物[C₂]的重均分子量(M_w)为51200,分子量分布(M_w/M_n)为1.04, wA:wB=40:60。

[0198] (嵌段共聚物氢化物[D₂])

[0199] 接着,对于上述的聚合物溶液,与制造例1同样地进行氢化反应。氢化反应后的嵌段共聚物氢化物[D₂]的重均分子量(M_w)为54200,分子量分布(M_w/M_n)为1.06。

[0200] 在氢化反应结束后,与制造例1同样地添加抗氧化剂后,进行浓缩干燥而得到92份的嵌段共聚物氢化物[D₂]的颗粒。得到的颗粒状的嵌段共聚物氢化物[D₂]的重均分子量(M_w)为53700,分子量分布(M_w/M_n)为1.11,氢化率几乎为100%。

[0201] (改性嵌段共聚物氢化物[E₂])

[0202] 使用得到的嵌段共聚物氢化物[D₂]的颗粒,与制造例1同样地进行,得到94份的具有烷氧基甲硅烷基的改性嵌段共聚物氢化物[E₂]的颗粒。

[0203] 对于得到的改性嵌段共聚物氢化物[E₂],与制造例1同样地进行分析,确认了相对于100份的嵌段共聚物氢化物[D₂]键合有1.8份的乙烯基三甲氧基硅烷。

[0204] [实施例6]树脂组合物[F₂]的制造

[0205] 代替改性嵌段共聚物氢化物[E₁],使用制造例2中得到的改性嵌段共聚物氢化物[E₂]的颗粒,除此以外与实施例1同样地进行,成型为由在100份的改性嵌段共聚物氢化物[E₂]中配合了10份的三烯丙基异氰酸酯的树脂组合物[F₂]形成的膜(厚度50、100、400μm、宽度230mm)。将得到的树脂组合物[F₂]的膜卷在辊上而回收。

[0206] (树脂组合物[F₂]的交联性)

[0207] 与实施例1同样地对树脂组合物[F₂]的膜(厚度400μm)进行γ射线照射(照射量100kGy)。将照射了γ射线的树脂组合物[F₂]的膜在烘箱中在260℃保持60秒,结果确认到膜没有熔融而保持形状,耐热性高。

[0208] (电气特性)

[0209] 代替树脂组合物[F₁]而使用树脂组合物[F₂]的膜,除此以外与实施例1同样地进行,制作试验片,测定频率1GHz时的介电常数和介电损耗角正切。介电常数为2.2,介电损耗角正切为0.0018,是充分小而良好的值。

[0210] [实施例7]树脂层叠体[G₄-(F₂/a₁)]的制造

[0211] 代替树脂组合物[F₁]的膜,使用树脂组合物[F₂]的膜(厚度400μm),除此以外与实施例2同样地进行,在110℃进行压合,由此制作树脂组合物[F₂]/聚酰亚胺膜[a₁]的2层结构的树脂层叠体[G₄-(F₂/a₁)]。

[0212] 在得到的树脂层叠体[G₄-(F₂/a₁)]中,树脂组合物[F₂]和聚酰亚胺膜[a₁]的剥离强度为2N/cm以下,处于较弱地粘接的状态。该树脂层叠体[G₄-(F₂/a₁)]能够通过进一步加热压合而牢固地粘接。此外,隔着树脂组合物[F₂]对铜箔、铝箔、不锈钢箔、玻璃、ITO蒸镀玻璃、陶瓷等,也可通过加热压合而牢固地粘接。

[0213] 使用真空层压机,以温度170℃、压合压力0.1MPa,对上述中得到的树脂层叠体[G₄-(F₂/a₁)]加压15分钟。使用得到的树脂层叠体[G₄-(F₂/a₁)]评价树脂组合物[F₂]对聚酰亚胺膜[a₁]的粘接性,结果剥离强度为32N/cm,评价为(○)。

[0214] [实施例8]树脂层叠铜箔[H₃-(Cu/F₂/a₁/F₂/Cu)]的制造

[0215] 使用与实施例5中使用的聚酰亚胺膜相同的聚酰亚胺膜[a₁]、铜箔(厚度18μm、轮廓最大高度R_z:1.5μm)、实施例6中制造的树脂组合物[F₂]的膜(厚度50μm),依次层叠成铜箔/树脂组合物[F₂]/聚酰亚胺膜[a₁]/树脂组合物[F₂]/铜箔。将该层叠体切成长度200mm、宽度200mm,使用真空层压机在170℃的温度进行5分钟真空脱气后,以压合压力0.1MPa加压20分钟,由此制作在聚酰亚胺膜的两面层叠有铜箔的树脂层叠铜箔[H₃-(Cu/F₂/a₁/F₂/Cu)]。

[0216] (粘接性的评价)

[0217] 使用树脂层叠铜箔[H₃-(Cu/F₂/a₁/F₂/Cu)],评价树脂组合物[F₂]对铜箔的粘接性,结果树脂组合物[F₂]和铜箔的剥离强度为22N/cm,评价为(○)。

[0218] (耐热性的评价)

[0219] 与实施例5同样地对树脂层叠铜箔[H₃-(Cu/F₂/a₁/F₂/Cu)]进行γ射线的照射(照射量100kGy)。使用照射了γ射线的树脂层叠铜箔[H₃-(Cu/F₂/a₁/F₂/Cu)],与实施例5同样地评价耐热性,结果在试验片的外观上没有确认到异常,而确认到耐热性高。

[0220] 另一方面,以相同条件评价未照射γ射线的树脂层叠铜箔[H₃-(Cu/F₂/a₁/F₂/Cu)]。

Cu)],结果伴随着树脂组合物[F₂]层变形,聚酰亚胺膜的一部分从铜箔剥离,耐热性不足。

[0221] 根据本实施例和比较例的结果可知以下内容。

[0222] 本发明的在改性嵌段共聚物氢化物[E]中配合交联助剂而成的树脂组合物[F]当被作为高能束的 γ 射线照射时进行交联,被赋予温度260℃时的耐热性,此外,介电常数、介电损耗角正切也较小而良好(实施例1、6)。

[0223] 本发明的在改性嵌段共聚物氢化物[E]中配合交联助剂而成的树脂组合物[F]对聚酰亚胺系树脂膜表现出牢固的粘接性(实施例2、3、4和7)。

[0224] 另一方面,本发明的树脂组合物[F]对于聚对苯二甲酸乙二酯膜、聚苯硫醚膜、聚碳酸酯膜、聚醚砜膜的粘接性低(比较例1、2、3、4)。

[0225] 在隔着本发明的在改性嵌段共聚物氢化物[E]中配合交联助剂而成的树脂组合物[F]而将聚亚酰胺膜和铜箔粘接的树脂层叠铜箔中,树脂和铜箔之间的粘接性优异(实施例5、8)。此外,通过对树脂层叠铜箔照射 γ 射线,从而赋予温度260℃时的耐热性(实施例5、8)。

[0226] 在不配合交联助剂而仅隔着改性嵌段共聚物氢化物[E]将聚酰亚胺膜和铜箔粘接的树脂层叠铜箔中,虽然树脂和铜箔之间的粘接性优异,但即使照射 γ 射线也无法赋予260℃时的耐热性(比较例5)。

[0227] 产业上的可利用性

[0228] 本发明的树脂组合物对聚酰亚胺系树脂膜和表面粗糙度小的铜箔的粘接性以及电绝缘性优异,并且进行交联而也能够赋予耐焊接热性,因此在制造高密度柔性印刷基板等方面是有用的。