



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414288 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201080018879. 2

(22) 申请日 2010. 03. 26

(30) 优先权数据

2009-111508 2009. 04. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/055317 2010. 03. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/125880 JA 2010. 11. 04

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

专利权人 住友电工印刷电路株式会社

(72) 发明人 改森信吾 菅原润 沟口晃

浅井省吾 吉坂琢磨 上西直太

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 陈海涛 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09J 163/00 (2006. 01)

B32B 27/38 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

C09J 11/06 (2006. 01)

C09J 171/10 (2006. 01)

C09J 201/06 (2006. 01)

H05K 1/03 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2008308686 A, 2008. 12. 25, 实施例 1、说明书第 [0016]—[0021] 段。

JP 200554000 A, 2005. 03. 03, 权利要求书、说明书第 [0026]、[0039]、[0072] 段以及实施例。

JP 249087 A, 1990. 02. 19, 全文。

CN 1393033 A, 2003. 01. 22, 全文。

祝大同. PCB 基板材料用新型环氧树脂发展综述. 《印刷电路信息》. 2009, (第 4 期), 第 17-21、31 页。

审查员 周磊

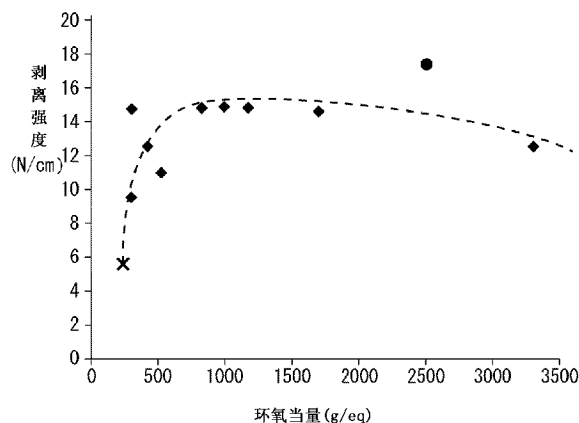
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

胶粘性树脂组合物、以及使用其的层压体和柔性印刷线路板

(57) 摘要

本发明提供了一种胶粘性树脂组合物, 其包含: 环氧树脂和 / 或苯氧基树脂; 含环氧基的共聚物, 其通过将具有环氧基的单体和可与所述具有环氧基的单体共聚的烯键式不饱和单体进行共聚而获得; 热塑性树脂; 和固化剂。所述含环氧基的共聚物具有 5, 000 以上且小于 100, 000 的重均分子量和不超过 3, 500g/eq 的环氧当量。胶粘性树脂组合物能够提供单组份型胶粘剂溶液, 所述单组份型胶粘剂溶液不含卤素且具有优异的阻燃性、优异的聚合物组分相容性和优异的储存稳定性。本发明还提供了使用所述胶粘性树脂组合物的层压体, 以及柔性印刷线路板。



1. 一种胶粘性树脂组合物,其包含:(A) 环氧树脂和 / 或苯氧基树脂;(B) 含环氧基的共聚物,其通过将具有环氧基的单体和可与所述具有环氧基的单体共聚的烯键式不饱和单体进行共聚而获得;(C) 热塑性树脂;以及(D) 固化剂,

其中具有 5,000 至 28,000 的重均分子量和 3,500g/eq 以下的环氧当量的共聚物用作所述含环氧基的共聚物(B),并且所述热塑性树脂(C) 是聚酰胺树脂,

所述胶粘性树脂组合物中所含的树脂组分中的组分(A) 的百分含量是 40 质量%至 70 质量%,并且所述组分(B) 的百分含量是 3 质量%至 25 质量%。

2. 根据权利要求 1 所述的胶粘性树脂组合物,其中所述含环氧基的共聚物(B) 中的烯键式不饱和单体单元是选自苯乙烯、丙烯腈和(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的胶粘性树脂组合物,其中所述含环氧基的共聚物(B) 中的具有环氧基的单体是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

4. 根据权利要求 1 所述的胶粘性树脂组合物,其中所述环氧树脂和 / 或苯氧基树脂(A) 含有含磷的环氧树脂和 / 或含磷的苯氧基树脂。

5. 根据权利要求 1 所述的胶粘性树脂组合物,所述胶粘性树脂组合物还包含含磷阻燃剂,其中所述树脂组合物中的磷百分含量是 3.1 质量%至 4.5 质量%。

6. 一种单组分型胶粘剂溶液,其包含权利要求 1 至 5 中任一项的胶粘性树脂组合物,其中所述胶粘性树脂组合物的百分含量是 5 质量%至 60 质量%。

7. 一种包含基材膜和设置在所述基材膜上的胶粘层的层压体,所述胶粘层由权利要求 1 至 5 中任一项的胶粘性树脂组合物构成。

8. 一种柔性印刷线路板,其包含权利要求 7 的层压体。

胶粘性树脂组合物、以及使用其的层压体和柔性印刷线路板

技术领域

[0001] 本发明涉及适合用于柔性印刷线路板如柔性覆铜层压板的胶粘性树脂组合物,特别地,涉及可用作单组分型树脂组合物的胶粘性树脂组合物,以及使用所述胶粘性树脂组合物的柔性印刷线路板和层压体如胶粘片和覆盖膜。

背景技术

[0002] 通常,柔性印刷线路板具有其中用胶粘剂将铜箔等粘合至用作基材的绝缘膜的一面或两面的基础结构,所述绝缘膜由耐热性膜如聚酰亚胺膜构成。

[0003] 作为这种用于柔性印刷线路板中的胶粘剂,至今,已经主要使用了如下胶粘性组合物,所述胶粘性组合物包含有助于耐化学性、耐热性和机械强度的热固性树脂如环氧树脂,和具有赋予高胶粘性能和柔性的功能的反应性橡胶如丙烯腈-丁二烯橡胶作为主要组分。

[0004] 从制造过程控制的容易性的观点来看,提出了膜型胶粘剂。这种膜型胶粘剂通过将胶粘性组合物涂覆到已经进行了离型处理的膜上,并干燥所述胶粘性组合物而获得,并以半固化状态(B阶段状态)储存。因此,固化可以在储存期间逐渐进行,并且可能不能获得期望的胶粘强度。

[0005] 作为用于柔性基材的膜型胶粘剂,具有高储存稳定性和良好剥离强度的膜型胶粘剂,例如,PTL 1(日本特开 2002-275444 号公报)已经提出了包含环氧树脂、环氧树脂固化剂和含环氧基的(甲基)丙烯酸类共聚物的胶粘性树脂组合物,所述含环氧基的(甲基)丙烯酸类共聚物含有 0.5 重量%至 2.7 重量%的含环氧基重复单元并具有 100,000 以上的重均分子量。这里,环氧树脂和环氧树脂固化剂的总重量 A 对含环氧基的(甲基)丙烯酸类共聚物的重量 B 的比率 A/B 是 0.25 至 3。

[0006] 同时,作为用于柔性基材的胶粘性组合物,能够溶于有机溶剂中并用作胶粘清漆的胶粘性组合物,例如,PTL 2(日本特开 2008-81678 号公报)已经提出了一种胶粘性树脂组合物,其包含热固性树脂如环氧树脂、具有至少两个烯键式可聚合不饱和基团的单体如异戊二烯、具有醇羟基的单体和含有苯乙烯衍生物或(甲基)丙烯酸衍生物的共聚物。据公开,这种共聚物与环氧树脂的相容性良好,并能够对通常认为硬且易碎的树脂赋予充分的胶粘强度和韧性。

[0007] 作为用于柔性印刷线路板等并且旨在用作液体胶粘剂的环氧胶粘剂,PTL 3(日本特开 2008-308686 号公报)已经提出了一种胶粘剂,其中将 10 至 100 重量份的环氧化的苯乙烯热塑性弹性体引入到 100 重量份的包含环氧树脂和固化剂的基础树脂中。

[0008] 此外,至今,已经使用含卤阻燃剂以提供阻燃性。然而,鉴于最近的无卤阻燃剂的要求,已经提出了使用含磷阻燃剂,以及此外,使用含磷的树脂作为树脂。例如,已经将含磷的环氧树脂用作环氧树脂。例如,作为用于柔性印刷线路板的胶粘性树脂组合物,旨在用作膜型胶粘剂的胶粘性树脂组合物,PTL 4(日本特开 2004-307627 号公报)已经提出了一种

阻燃性胶粘剂,其包含 0 重量%至 15 重量%的环氧树脂、10 重量%至 30 重量%的含磷环氧树脂以及通过使含环氧基的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯腈和其他可共聚单体聚合而获得的丙烯酸树脂,所述丙烯酸树脂具有 500,000 至 1,000,000 的重均分子量。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 如上所述,已经提议了用于柔性印刷线路板的多种胶粘性组合物,特别是赋予高胶粘性能和柔性并用于树脂组合物中的组分。然而,对于进一步提高阻燃性、耐热性、耐化学性和机械强度的最近要求一直在增加。为了满足这些要求,例如,热固性树脂如环氧树脂的百分含量的增加以及含磷环氧树脂等的引入是可想到的。然而,在这些情况下,组合物中组分之间的相容性倾向于下降,并且难以获得均匀的液体胶粘剂。即使通过强制混合将组分分散,在涂布期间混合组分也发生分离,或者发生聚集和凝胶化,从而导致不均匀的涂布。结果,发生了如下新问题:没有获得期望特性如胶粘强度并且产品之间的特性显著改变。

[0011] 鉴于上述情况而进行了本发明。本发明的目的是提供能够提供单组分型胶粘剂溶液的胶粘性树脂组合物以及使用其的层压体和柔性印刷线路板,所述单组分型胶粘剂溶液是具有良好阻燃性的无卤素胶粘剂溶液,并且也具有有良好的储存稳定性。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 本发明的胶粘性树脂组合物包含(A)环氧树脂和/或苯氧基树脂;(B)含环氧基的共聚物,其通过将具有环氧基的单体和可与所述具有环氧基的单体共聚的烯键式不饱和单体进行共聚而获得;(C)热塑性树脂;以及(D)固化剂,其中所述含环氧基的共聚物(B)具有 5,000 以上且小于 100,000 的重均分子量和 3,500g/eq 以下的环氧当量。

[0014] 含环氧基的共聚物(B)中的烯键式不饱和单体单元优选为选自苯乙烯、丙烯腈和(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种。

[0015] 胶粘性树脂组合物中所含的树脂组分中组分(A)的百分含量优选为 40 质量%至 70 质量%,并且组分(B)的百分含量优选为 3 质量%至 25 质量%。

[0016] 所述含环氧基的共聚物(B)中的具有环氧基的单体优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。环氧树脂和/或苯氧基树脂(A)优选含有含磷的环氧树脂和/或含磷的苯氧基树脂。

[0017] 优选地,本发明的胶粘性树脂组合物还包含含磷阻燃剂,其中所述树脂组合物中的磷百分含量是 3.1 质量%至 4.5 质量%。

[0018] 本发明的胶粘性树脂组合物适合用作含有胶粘性树脂组合物的单组分型胶粘剂溶液,其中所述胶粘性树脂组合物的百分含量是 5 质量%至 60 质量%。此外,本发明包括层压体和包含所述层压体的柔性印刷线路板,所述层压体包含基材膜和设置在所述基材膜上的胶粘层,所述胶粘层由本发明的胶粘性树脂组合物构成。

[0019] 发明效果

[0020] 本发明的胶粘性树脂组合物在其中引入的聚合物组分中的相容性良好,由此可以提供具有良好储存稳定性的单组分型胶粘剂溶液,并且即使该胶粘剂溶液是无卤素的也可以满足阻燃性。

附图说明

[0021] 图 1 是显示实施例中使用的胶粘剂溶液的环氧当量（横轴）和剥离强度（纵轴）之间关系的图。

具体实施方式

[0022] 现在将描述本发明的实施方案。然而，应理解，本文中公开的实施方案在全部方面都是说明性的且不是限制性的。意图是，本发明的范围由权利要求书限定并包括权利要求书的等价物和权利要求书范围内的全部修改。

[0023] [胶粘性树脂组合物]

[0024] 本发明的胶粘性树脂组合物包含 (A) 环氧树脂和 / 或苯氧基树脂 ;(B) 含环氧基的共聚物，其通过将具有环氧基的单体和可与具有环氧基的单体共聚的烯键式不饱和单体进行共聚而获得，并且具有特定的重均分子量和特定的环氧当量 ;(C) 热塑性树脂，和 (D) 固化剂。

[0025] 将按顺序描述所述组分。

[0026] (A) 环氧树脂和 / 或苯氧基树脂

[0027] 本发明的胶粘性树脂组合物含有环氧树脂和 / 或苯氧基树脂。

[0028] 本发明中使用的环氧树脂可以是任何树脂，只要所述树脂在一个分子中具有至少两个环氧基即可。其实例包括双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂、酚醛环氧树脂和甲酚酚醛环氧树脂。

[0029] 与上述相同的情况适用于具有高分子量并分类为苯氧基树脂的环氧树脂。含有具有高分子量的苯氧基树脂或环氧树脂的胶粘剂是优选的。对此的原因如下。这种胶粘剂的有利之处在于，例如，易于控制覆盖层或者胶粘片在半固化状态中的固化程度且寿命长。另外，这种胶粘剂的有利之处在于，例如，通过加热短时间可以获得期望的胶粘性能和期望的机械性能，因此能够在覆铜层压体 (CCL) 的制造中和柔性印刷电路 (FPC) 的制造中实现高生产率，并且这种胶粘剂具有良好的流动特性。

[0030] 从阻燃性的观点来看，优选使用其中使用反应性磷化合物分别将磷原子结合至上述环氧树脂和苯氧基树脂的任一种的含磷环氧树脂和含磷苯氧基树脂。这些含磷的环氧树脂和含磷的苯氧基树脂由于磷而显示阻燃效果，由此能够减少无卤阻燃剂的含量，因此，可以因引入阻燃剂而防止胶粘强度和机械强度的降低。然而，随着磷含量的增加，在溶剂中的溶解度和与其它树脂的相容性倾向于下降。因此，相对于引入磷的环氧基和苯氧基分子的质量，环氧树脂或苯氧基树脂中的磷含量优选为 2 质量%至 6 质量%。

[0031] 可以使用可商购获得的含磷的环氧树脂和含磷的苯氧基树脂。其实例包括由东都化成株式会社 (Tohto Kasei CO. LTD.) 制造的 FX289、FX305 和 ERF001，和由大日本油墨化学工业株式会社 (DIC Corporation) 制造的 EPICLON EXA-9710。

[0032] 不特别限定环氧树脂和苯氧基树脂的重均分子量。然而，随着分子量的增加，溶剂中的溶解度和环氧树脂与其它树脂的相容性倾向于下降。就苯氧基树脂而言，这种倾向更强。因此，优选根据所用树脂的种类，考虑到与相容性的关系，适当确定这些树脂的重均分子量。

[0033] 可以单独地或者作为两种以上树脂的混合物使用上述环氧树脂和苯氧基树脂。可

以将环氧树脂和苯氧基树脂混合并加以使用。此外,可以将含磷的环氧树脂和 / 或含磷的苯氧基树脂与不含磷的环氧树脂和 / 或不含磷的苯氧基树脂混合,并且可以使用所述混合物。

[0034] 此外,也可以添加除环氧树脂以外的热固性树脂,例如,酚醛树脂、三聚氰胺树脂和噁嗪树脂。

[0035] 不特别限定环氧树脂和 / 或苯氧基树脂 (A) 在胶粘性树脂组合物中的百分含量。然而,相对于本发明胶粘性树脂组合物中包含的树脂组分的量 (即,组分 (A)、组分 (B) 和组分 (C) 的总量,并且,如果还包含其他热固性树脂,则为通过将其他热固性树脂的量增加到组分 (A)、(B) 和 (C) 的总量而确定的量),环氧树脂和 / 或苯氧基树脂 (A) 优选以 40 质量%至 70 质量%的量引入。

[0036] (B) 含环氧基的共聚物

[0037] 本发明中使用的含环氧基的共聚物是通过将具有环氧基的单体和可与具有环氧基的单体共聚的烯键式不饱和单体进行共聚而获得的共聚物。含环氧基的共聚物具有 5,000 以上且小于 100,000 的重均分子量,和 3,500g/eq 以下的环氧当量。

[0038] 本发明中使用的含环氧基的共聚物 (B) 的重均分子量是 5,000 以上且小于 100,000,优选 6,000 至 80,000,且更优选 8,000 至 28,000。

[0039] 如果重均分子量小于 5,000,则所得胶粘层的机械强度倾向于不足。另一方面,如果重均分子量是 100,000 以上,则相容性差,因此不易获得透明的胶粘剂溶液,并且储存稳定性差。

[0040] 通常,将上述组分以具有良好相容性的单体形式混合,然后通过加热进行聚合反应来代替使用含环氧基的共聚物 (B)。然而,其需要花费长时间以进行反应,并且未充分进行反应的单体、残留的引发剂和残留的反应促进剂影响所得固化材料的性能。此外,在储存期间反应逐渐进行并且发生凝胶化,从而导致在储存稳定性方面的问题。因此,这种方法是不优选的。因此,优选使用其中聚合反应已进行至特定程度的具有 5,000 以上重均分子量的含环氧基的共聚物 (B)。

[0041] 含环氧基的共聚物 (B) 的环氧当量是 3,500g/eq 以下,优选 3,000g/eq 以下,且更优选 2,000g/eq 以下。如果环氧当量超过 3,500g/eq,则尽管随分子量而变化,但是与组分 (A) 和组分 (C) 的相容性下降。结果,例如,当将组合物溶解在有机溶剂中时,溶液可能分成两层或者可能获得乳状液。由此,获得了具有低储存稳定性的胶粘剂溶液。即使当将分成两层的这种胶粘剂溶液强制分散并涂覆时,胶粘强度也不足,并且产品之间的偏差变得显著。

[0042] 另一方面,不特别限定含环氧基的共聚物 (B) 的环氧当量的下限。然而,通过仅聚合具有环氧基的单体而获得的均聚物的环氧当量通常是约 200 至 500g/eq。在通过仅聚合具有环氧基的单体而获得的这种均聚物中,即使当重均分子量是 5,000 至 100,000 时,由于组分 (B) 的添加而改善胶粘强度的效果也是不充分的。因此,优选地,含环氧基的共聚物 (B) 的环氧当量基本上是 200g/eq 以上。

[0043] 具有环氧基的单体可以是任何化合物,只要所述化合物具有可共聚的不饱和键且在其侧链中具有环氧基即可。优选使用含缩水甘油基的不饱和单体。其具体实例包括不饱和和羧酸的缩水甘油酯如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸单缩水甘油酯和丁烯三羧酸单缩水甘油酯;和缩水甘油醚如乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚和缩

水甘油基氧乙基乙烯基醚。其中,优选使用丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0044] 可与具有环氧基的单体共聚的烯键式不饱和单体的实例包括苯乙烯单体如苯乙烯,环上取代的苯乙烯如邻-、间-和对-甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯和氯苯乙烯,以及苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯、 α -氯苯乙烯和 β -氯苯乙烯;烯炔如乙烯和丙烯;乙烯基酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯; α , β -不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸;这些 α , β -不饱和羧酸的盐;(甲基)丙烯酸的烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸丙酯;酰胺如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;和腈如丙烯腈。可以单独使用或者以两种以上单体的组合使用这些单体。

[0045] 其中,优选使用选自苯乙烯单体、(甲基)丙烯酸的烷基酯和腈组成的组中的单体。

[0046] 特别地,优选可与丙烯腈单体共聚的含环氧基的共聚物,因为与其中引入了其它烯键式不饱和单体的含环氧基的共聚物相比,提高了胶粘强度。然而,当共聚体系中丙烯腈单体的量增加时,未反应的丙烯腈单体倾向于残留且引入到含环氧基的共聚物中,从而在一些情况下造成不利影响。因此,丙烯腈单体单元在含环氧基的共聚物中的百分含量优选为1质量%至20质量%,且更优选为1质量%至15质量%。

[0047] 苯乙烯单体单元的使用也容易实现高剥离强度。随着苯乙烯单体单元百分含量的增加,胶粘性能倾向于改善。因此,可以确定苯乙烯单体单元在含环氧基的共聚物(B)中的百分含量,使得从需要环氧当量符合上述范围的观点来看,残留部分由苯乙烯单体单元构成。

[0048] 另一方面,在将具有反应性官能团的单体如含羧基单体、含羟基单体或含氨基单体用作具有极性基团的可共聚单体的情况下,在储存期间逐渐发生与其它树脂(特别是环氧树脂和苯氧基树脂)的固化反应,并且可能损害胶粘剂溶液的适用期和胶粘剂溶液的均匀性。因此,具有任何这些极性基团的这种烯键式不饱和单体的含量优选少。

[0049] 另外,不优选引入作为所谓的橡胶组分的二烯单体如丁二烯,因为这种二烯单体可能降低耐气候性和耐热性。

[0050] 本发明中使用的含环氧基的共聚物通过将上述单体进行共聚而获得。含环氧基的共聚物可以是具有环氧基的单体和烯键式不饱和单体的无规共聚物,或者是其中具有环氧基的单体的聚合段和烯键式不饱和单体的聚合段彼此结合的嵌段共聚物或接枝共聚物。

[0051] 在将两种以上烯键式不饱和单体共聚的情况下,每种单体可以与具有环氧基的单体无规聚合,或者得到的共聚物可以是三-嵌段共聚物或四-嵌段共聚物,其中每种单体的嵌段与具有环氧基的单体的嵌段适当结合;或者可以是其中多个单体与各嵌段无规共聚的共聚物。

[0052] 通过将具有除环氧基以外的官能团的单体共聚,然后用环氧基取代所述官能团,可以类似地获得含环氧基的聚合物。然而,在合成其中以高浓度引入环氧基的聚合物中,环氧当量为3,500g/eq以下,优选3,000g/eq以下,且更优选2,000g/eq以下的这种聚合物可以通过将具有环氧基的单体聚合而容易地获得,因此该方法是优选的。

[0053] 可以使用可商购获得的具有上述构成的含环氧基的共聚物。其实例包括由日油株式会社(NOF CORPORATION)制造的Marproof G系列。

[0054] 具有上述构成的含环氧基的共聚物(B)具有赋予胶粘强度和柔性的功能。另外,

由于含环氧基的共聚物 (B) 与作为组分 (A) 的环氧树脂和 / 或苯氧基树脂和作为组分 (C) 的热塑性树脂具有良好相容性, 因此能够提供均匀的液体胶粘剂。此外, 由于通过含环氧基的共聚物 (B) 中的环氧基的反应而产生的羟基等能够与组分 (A) 形成交联结构, 因此能够赋予良好的机械性能。

[0055] 不特别限定含环氧基的共聚物 (B) 在本发明胶粘性树脂组合物中的百分含量。然而, 相对于本发明胶粘性树脂组合物中包含的树脂组分的量 (即, 组分 (A)、组分 (B) 和组分 (C) 的总量, 并且, 如果还包含其他热固性树脂, 则为通过将其其他热固性树脂的量增加到组分 (A)、(B) 和 (C) 的总量而确定的量), 含环氧基的共聚物 (B) 优选以 3 质量%至 25 质量%, 且更优选 3 质量%至 20 质量%的量引入。如果含环氧基的共聚物 (B) 的百分含量小于 3 质量%, 则没有获得因引入含环氧基的共聚物而提高胶粘性能的效果。另一方面, 如果百分含量超过 25 质量%, 则与组分 (A) 和组分 (C) 的相容性下降, 从而导致胶粘剂的储存稳定性和胶粘强度下降。

[0056] (C) 热塑性树脂

[0057] 热塑性树脂 (C) 的实例包括但不特别限于, 丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂 (如聚苯硫醚、聚苯硫醚酮和聚苯硫醚砜)、聚砜树脂 (如聚砜和聚醚砜)、聚醚酰亚胺树脂 (如聚 (N-甲酰基乙撑亚胺) 树脂)、聚醚醚酮树脂、聚缩醛树脂 (如聚甲醛树脂)、以及酮树脂 (如脂族聚酮树脂、丙酮-甲醛树脂、丙酮-糠醛树脂和环酮树脂)。可以单独使用或以两种以上树脂的组合使用这些热塑性树脂。

[0058] 在这些热塑性树脂中, 考虑到与环氧树脂和 / 或苯氧基树脂 (A) 和含环氧基的共聚物 (B) 的相容性以及胶粘性能, 优选使用聚酰胺树脂。

[0059] 在其分子中引入磷的热塑性树脂是优选的, 因为这种热塑性树脂具有良好的阻燃性, 因此能够减少阻燃剂的量, 且可以防止因引入阻燃剂而造成的胶粘强度的降低。可商购获得的含磷的热塑性树脂的实例包括 VYLON 237、337、537 和 637, 以及 UR 3570, 其全部由东洋纺社 (TOYOB0 CO., LTD) 制造。

[0060] 聚酰胺树脂可通过二羧酸、二胺、氨基酸、内酰胺等的反应而合成。所述反应不限于一种二羧酸和一种二胺之间的反应。作为选择, 可以通过使用多种二羧酸和多种二胺来合成聚酰胺树脂。

[0061] 二羧酸的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸 (1,5-、2,5-、2,6- 和 2,7- 异构体)、联苯二羧酸 (2,2' -、3,3' - 和 4,4' - 异构体)、4,4' - 二苯醚二羧酸、4,4' - 二苯基甲烷二羧酸、4,4' - 二苯砜二羧酸、1,2- 双 (苯氧基) 乙烷-4,4' - 二羧酸、蒽二羧酸 (2,5- 和 2,6- 异构体)、苯二乙酸 (邻-、间-、对- 异构体)、苯二丙酸 (邻-、间-、对- 异构体)、苯基丙二酸、苯基戊二酸、二苯基琥珀酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、癸二羧酸、马来酸、富马酸、衣康酸、1,3- 环丁烷二羧酸、1,3- 环戊烷二羧酸、1,4- 环己烷二羧酸、1,2- 环己烷二羧酸、1,3- 二羧甲基环己烷、1,4- 二羧甲基环己烷、二环己基-4,4' - 二羧酸和二聚酸。

[0062] 二胺的实例包括六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、对-二-氨基甲基环己烷、双 (对氨基环己基) 甲烷、间二甲苯二胺、1,4- 双 (3- 氨基丙氧基) 环己烷、哌嗪和异氟尔酮二胺。

[0063] 氨基酸的实例包括 11- 氨基十一酸、12- 氨基十二酸、4- 氨基苯甲酸、4- 氨基

基环己烷羧酸、7-氨基庚酸和 9-氨基壬酸。

[0064] 内酰胺的实例包括 ϵ -己内酰胺、 ω -月桂内酰胺、 α -吡咯烷酮和 α -哌啶酮。

[0065] 其中,特别地,通过二聚酸和二胺的常规缩聚获得含二聚酸作为组分的聚酰胺。在这种情况下,可以包含除二聚酸以外的二羧酸,如己二酸、壬二酸或癸二酸以作为共聚物。

[0066] 作为上述热塑性树脂,优选使用具有 70°C 以下玻璃化转变温度的热塑性树脂。这是因为如果玻璃化转变温度过高,则操作性降低。另外,如果玻璃化转变温度过高,则胶粘性性能倾向于下降。

[0067] (D) 固化剂

[0068] 可以将用作环氧树脂和苯氧基树脂的固化剂的任何化合物用作固化剂。例如,使用多胺固化剂、酸酐固化剂、三氟化硼-胺络合物、咪唑固化剂、芳族二胺固化剂、羧酸固化剂和酚醛树脂。

[0069] 多胺固化剂的实例包括脂族胺固化剂如二亚乙基三胺和四亚乙基四胺;脂环族胺固化剂如异氰脲酮二胺;芳族胺固化剂如二氨基二苯甲烷和苯二胺;和双氰胺。酸酐固化剂的实例包括邻苯二甲酸酐、苯均四酸二酐、偏苯三酸酐和六氢邻苯二甲酸酐。

[0070] 根据作为组分 A 的环氧树脂的环氧当量来适当确定混合的固化剂的量。

[0071] (E) 其它

[0072] 除了上述热固性树脂、热塑性树脂和固化剂以外,本发明的树脂组合物可还包含无卤阻燃剂,优选含磷阻燃剂。

[0073] 可用于本发明中的无卤阻燃剂的实例包括含磷化合物如磷酸酯、磷酸酯酰胺、磷腈和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物。其中,从磷浓度和在溶剂中的溶解度的观点来看,优选使用磷腈。术语“磷腈”是具有双键并且含有磷和氮作为构成元素的一组化合物的通用名。磷腈没有特别限制,只要所述化合物在其分子中具有磷腈结构即可。所述磷腈可以是具有环状结构的环磷腈,或者是通过进行环磷腈的开环聚合而获得的直链聚合物或低聚物。

[0074] 在引入无卤阻燃剂的情况中,随着阻燃剂百分含量的增加,胶粘性性能下降。因此,相对于每 100 质量份的树脂,无卤阻燃剂的百分含量最大值优选为 30 质量份。

[0075] 应注意,优选地,不将金属氢氧化物(无机填料)如氢氧化镁或氢氧化铝作为无卤阻燃剂引入,因为这种金属氢氧化物引起胶粘性性能下降。

[0076] [胶粘性树脂组合物和胶粘剂溶液的制备]

[0077] 通过将上述组分 (A) 至 (D),以及所需要的无卤阻燃剂和其它添加剂混合来制备本发明的胶粘性树脂组合物。

[0078] 优选以使得所述树脂组合物中的磷百分含量是 3.1 质量%至 4.5 质量%的方式制备胶粘性树脂组合物。

[0079] 另外,可根据需要混合固化促进剂、硅烷偶联剂、匀涂剂、消泡剂及其它添加剂。然而,在使用含磷的环氧树脂并引入苯并噁嗪化合物的情况下,固化促进剂的添加倾向于缩短胶粘剂的适用期并降低胶粘性性能。因此,不期望混合固化促进剂。此外,无机填料的添加倾向于降低胶粘性性能和迁移特性,因此,不期望混合无机填料。

[0080] 本发明的胶粘性树脂组合物通常溶解在有机溶剂中并用作胶粘剂溶液。可以使用的有机溶剂的实例包括甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、二氧戊环、己烷、三乙胺、乙酸异丁

酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、甲基乙基酮 (MEK)、甲基异丁基酮、溶纤剂、乙二醇、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲苯和 N- 甲基吡咯烷酮。

[0081] 虽然胶粘剂溶液中的固体成分浓度随涂布方法而变化,但所述浓度优选为 5 质量%至 60 质量%,并且更优选为 10 质量%至 50 质量%。

[0082] 具有上述构成的本发明的胶粘性树脂组合物在作为树脂组分的组分 (A)、组分 (B) 和组分 (C) 中具有良好的相容性。因此,可以提供具有高胶粘性能的单组分胶粘剂,其中即使在 10 质量%以上的高浓度下,树脂组分也均匀混合而不发生分离或聚集。

[0083] [应用]

[0084] 具有上述构成的本发明的胶粘性树脂组合物能够提供无卤素的溶液型胶粘剂溶液,其满足保险商实验室 (Underwriter' s Laboratories) (UL) 94 标准的 V-0 级或 VTM-0 级的阻燃性并可以显示良好的胶粘性能。因此,本发明的胶粘性树脂组合物可用作通过涂布用于层压体如胶粘片或覆盖层,柔性印刷线路板等的胶粘剂。

[0085] 特别地,本发明的胶粘性树脂组合物是透明的溶液型胶粘剂且在储存性能方面良好,即使当将胶粘性树脂组合物长期放置时,所述透明溶液型胶粘剂也不发生分离。因此,本发明的胶粘性树脂组合物能够稳定地显示期望的胶粘强度,并且能够合适地用于生产现场。

[0086] 在这里,柔性印刷线路板包含通过将绝缘膜结合至金属箔,同时在其间夹有本发明胶粘性树脂组合物的固化材料而制造的多个层。具体地,柔性印刷板可通过层压例如如下产品,并热固化所得的层压体而形成:产品 (所谓的三层基材),其通过将本发明的胶粘性树脂组合物涂布到绝缘膜上,干燥所述胶粘性树脂组合物 (至半固化状态),进一步将所述绝缘膜与金属箔层压,然后通过热固化所得的层压体而制备;产品 (所谓的覆盖层),其通过将本发明的胶粘性树脂组合物涂布到绝缘膜上,干燥所述胶粘性树脂组合物 (至半固化状态),并利用称作隔膜的绝缘膜覆盖所得胶粘层的暴露表面而制备;以及产品 (所谓的胶粘片),其通过将本发明的胶粘性树脂组合物涂布到隔膜或基材膜上,干燥所述胶粘性树脂组合物 (至半固化状态),并利用隔膜覆盖暴露表面而制备。注意到,在实施层压时除去了隔膜。

[0087] 在这里,术语“半固化状态”指的是其中胶粘性树脂具有胶粘性能的状态。所述半固化状态通过例如在 100℃至 180℃下将本发明的胶粘性树脂组合物加热两分钟而形成。术语“热固化状态 (heat-set state)”是指其中通过在加热下与固化剂发生反应而使环氧树脂 / 苯氧基树脂固化的状态。所述热固化状态通过例如在 140℃至 180℃下将半固化状态的胶粘层加热 10 分钟至几个小时,并进一步根据需要施加压力而形成。合适的加热时间随胶粘剂的组分和应用 (例如,基材、覆盖层、粘合膜等) 而变化。

[0088] 本发明的三层基材包含绝缘膜和结合至所述绝缘膜的至少一个表面的金属箔是足够的。所述三层基材可具有三层结构 (所谓的三层单面基材),其包含绝缘膜、胶粘层以及金属箔层。或者,所述三层基材可具有五层结构 (所谓的三层两面基材),其包含金属箔、胶粘层、电绝缘膜、胶粘层以及金属箔层。

[0089] 绝缘膜的实例包括聚酰亚胺膜、聚酯膜、聚醚醚酮膜和聚苯硫醚膜。

[0090] 金属箔的实例包括铜箔和铝箔。优选使用铜箔。

[0091] 覆盖膜是用作覆盖其上通过加工柔性覆铜层压板的铜箔而形成线路图案的柔性

覆铜层压板的表面的材料的层压体,从而使所述材料保护所述线路。所述覆盖膜包含绝缘膜和半固化状态的胶粘层,所述胶粘层由本发明的胶粘性树脂组合物构成并设置在所述绝缘膜上。通常,将具有剥离性能的隔膜粘合到胶粘层上。

[0092] 胶粘片包含隔膜或在一些情况下的基材膜以及半固化状态的胶粘层,并用于基材的层压或加强板的粘合,所述胶粘层由本发明的胶粘性树脂组合物构成并堆叠在所述隔膜或所述基材膜上。所述基材膜根据应用进行选择,且可以是耐热性的绝缘膜如聚酰亚胺膜、玻璃纤维加强的树脂片、或包含无纺布等作为基材的预浸渍片。

[0093] 实施例

[0094] 现在将经由实施例来描述本发明的最佳实施方式。实施例不限制本发明的范围。

[0095] [用于测量和评价胶粘性树脂组合物的方法]

[0096] (1) 相容性

[0097] 目视观察所制备的胶粘剂溶液。在获得透明溶液(然而,具有毛玻璃程度的不透明度是可以接受的)的情况下,将胶粘剂溶液评价为“○”。在观察到白色混浊并在将胶粘剂溶液静置一周后观察到分离的情况下,将胶粘剂溶液评价为“△”。在即使于搅拌下强力混合之后在两个小时内产生分离层的情况下,将胶粘剂溶液评价为“×”。

[0098] (2) 剥离强度

[0099] 将制备的胶粘剂溶液涂布到厚度为 25 μm 的聚酰亚胺膜的表面上,使得胶粘层在干燥后的厚度为 20 μm ,并在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 分钟,从而形成半固化状态的胶粘层。将厚度为 18 μm 的压延铜箔堆叠在该半固化状态的胶粘层上。随后,通过在 3MPa 压力下进行热压而在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下实施加热持续 40 分钟,从而制备柔性印刷线路板。对于所制备的柔性印刷线路板,根据日本工业标准(JIS)C 6481,通过在 23 $^{\circ}\text{C}$ 下从铜箔侧进行拉伸以将铜箔从聚酰亚胺膜剥离来测量剥离强度(N/cm)。

[0100] (3) 阻燃性

[0101] 使用在(2)中制备的包含聚酰亚胺膜和半固化胶粘层的层压体,根据 UL-94 进行阻燃性的评价试验,所述层压体通过在不施加压力且不利用铜箔进行层压的情况下,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 40 分钟而制备。将符合上述标准(V-0 级)的层压体评价为“OK”。将不符合所述标准的层压体评价为“NG”。

[0102] [胶粘性树脂组合物 1 至 15 号的制备和评价]

[0103] 通过将 180 质量份的用作组分 A 的含磷的环氧树脂/苯氧基树脂、100 质量份的用作组分(C)的聚酰胺树脂和 20 质量份的具有表 I 中所示特性且用作组分(B)的含环氧基的共聚物混合,向所述混合物中进一步添加用作阻燃剂的磷腈和固化剂,并且在搅拌的同时溶解在溶剂(甲基乙基酮和二甲基甲酰胺)中,制备了各自具有 30 质量%的固体成分浓度的胶粘剂溶液。

[0104] 作为含磷的环氧树脂/苯氧基树脂,使用由东都化成株式会社制造的含磷环氧树脂 FX289 和含磷苯氧基树脂 ERF001 的 1 : 1 混合物。作为磷腈,使用由大冢化学株式会社(Otsuka Chemical Co., Ltd.)制造的 SPB100,并确定混合的磷腈的量,使得相对于每种胶粘性树脂组合物的固体成分,磷的百分含量为 3.5 质量%。作为固化剂,使用由三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)制造的偏苯三酸,并按照由环氧当量计算的合适量进行混合。

[0105] 至于含环氧基的共聚物,将甲基丙烯酸缩水甘油酯用作具有环氧基的单体,并且将苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)、丙烯酸乙酯(EAA)或丙烯酸丁酯(BAA)用作共聚的烯键式不饱和单体。

[0106] 注意,在第2号中使用不与烯键式不饱和单体共聚的甲基丙烯酸缩水甘油酯均聚物。在第7号中,使用第3号和第8号中使用的含环氧基共聚物的1:1混合物。在第9号中,使用通过将第8号和第11号中使用的含环氧基的共聚物以5:3的比率混合而制备的混合物。在第10号中,使用通过将第8号和第11号中使用的含环氧基的共聚物以3:5的比率混合而制备的混合物。

[0107] 基于上述评价方法,测量了制备的第1至15号胶粘剂溶液的每一种的相容性、剥离强度和阻燃性。表I和II示出了测量结果和树脂共混组成。作为参考例,使用不含组分(B)的胶粘性树脂组合物制备了胶粘剂溶液。也以相同的方式测量了该胶粘剂溶液的相容性、剥离强度和阻燃性。将结果示于表II中。

[0108] 注意,在第13至15号中,胶粘剂溶液分离成两层,因此未测量剥离强度和阻燃性。

[0109]

[表 I]

编号		1	2	3	4	5	6	7	8
含环氧基 的共聚物	分子量	9000	10000	10000	10000	11000	14500	15000	20000
	环氧当量 g/eq	530	240	310	2500	1000	420	310	310
	可共聚单体的种类	苯乙烯	—	MMA	苯乙烯 AN	苯乙烯	苯乙烯	MMA 苯乙烯	苯乙烯
评价	相容性	O	O	O	O	O	O	O	O
	剥离强度	11	5.6	9.5	17.4	14.9	12.6	9.5	14.8
	阻燃性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0110]

[表 II]

编号		9	10	11	12	13	14	15	参考例
含环氧基 的共聚物	分子量	50000	70000	100000	100000	200000	400000	850000	—
	环氧当量 g/eq	831	1178	1700	3300	340	14200	4800	—
	可共聚单体的种类	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	MMA	EAA AN	EAA BAA AN	—
		O	O	Δ	Δ	×	×	×	O
评价	相容性	14.8	14.8	14.6	12.6	—	—	—	2.2
	剥离强度	OK	OK	OK	OK	—	—	—	OK

[0111] 如表 I 和 II 中所示,当重均分子量是 100,000 以上时,相容性下降(第 11 和 12 号)。当重均分子量是 200,000 以上时,胶粘剂溶液分离成两层(第 13 至 15 号)。

[0112] 关于包含含环氧基的共聚物且其剥离强度可以测量的胶粘剂溶液(第 1 号和第 3

至 12 号), 包含相容性差的第 11 和 12 号胶粘剂溶液的这些胶粘剂溶液的胶粘强度各自高于不包含含环氧基的共聚物的参考例的胶粘强度。

[0113] 另外, 作为含环氧基的共聚物的均聚物的第 2 号, 也显示了高于参考例的胶粘强度。

[0114] 附图是显示第 1 至 12 号胶粘剂溶液的环氧当量(横轴)和剥离强度(纵轴)之间的关系的图。在图中, 符号“×”指示具有环氧基的单体的均聚物, 且符号“●”指示将丙烯腈用作烯键式不饱和共聚单体的情况。

[0115] 在图中, 如由虚线所示出的, 除了具有环氧基的单体的均聚物的情况之外, 随着环氧当量增加至高达约 800g/eq 的环氧当量, 剥离强度也增加。在约 800g/eq 的环氧当量处剥离强度饱和, 并且从 3,000g/eq 开始剥离强度倾向于逐渐降低。另外, 在将丙烯腈用作烯键式不饱和单体的情况(图中由符号“●”指示的情况)下, 胶粘强度高于具有基本相同环氧当量且其中使用不同烯键式不饱和单体的含环氧基共聚物(假定位于图中的虚线上的含环氧基共聚物)的胶粘强度。

[0116] 工业实用性

[0117] 本发明的胶粘性树脂组合物能够提供具有良好的储存稳定性的单组分型胶粘剂溶液。因此, 本发明的胶粘性树脂组合物不引起生产线中的产品间的胶粘性能发生偏差的问题、或者在每次使用树脂组合物都必须进行搅拌、装置的洗涤等的适用期和储存性能方面的问题。因此, 本发明的胶粘性树脂组合物可用于生产线等中的连续或间歇使用。

[0118] 文献列表

[0119] 专利文献

[0120] PTL1: 日本特开 2002-275444 号公报

[0121] PTL2: 日本特开 2008-81678 号公报

[0122] PTL3: 日本特开 2008-308686 号公报

[0123] PTL4: 日本特开 2004-307627 号公报

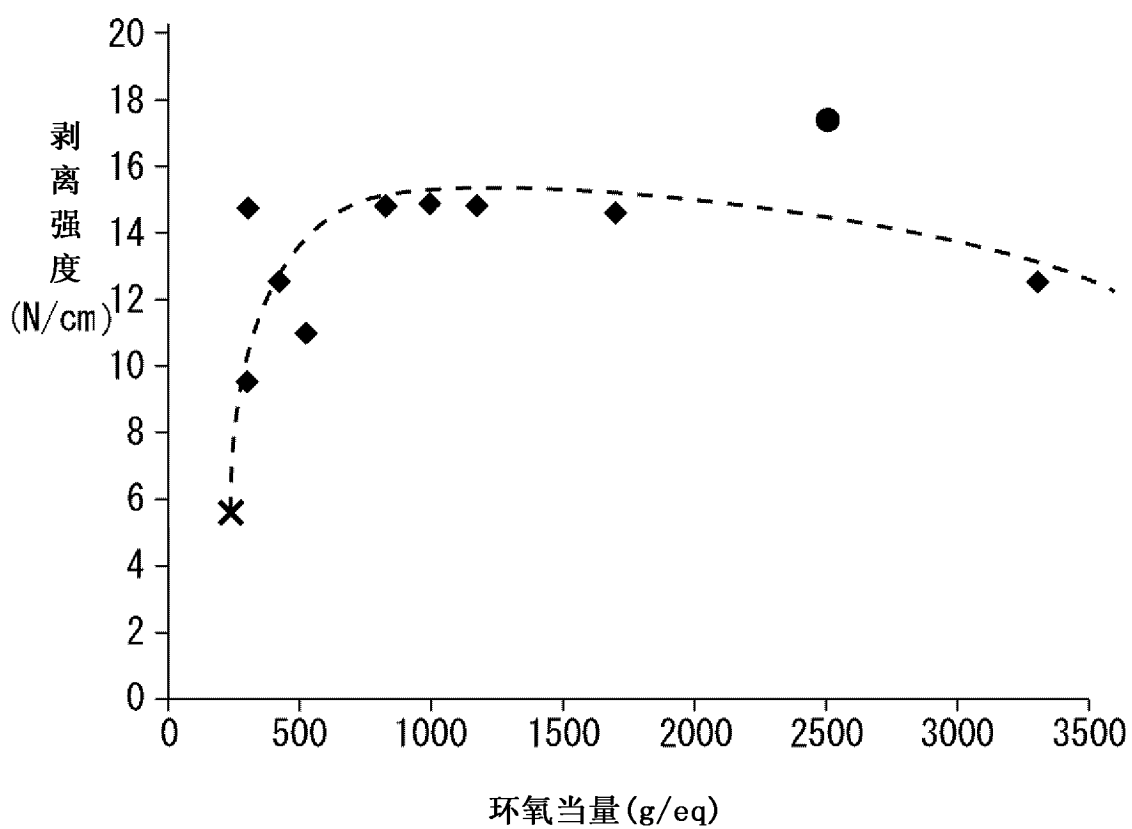


图 1