



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414287 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201080018788. 9

(22) 申请日 2010. 03. 26

(30) 优先权数据

2009-111505 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/JP2010/055312 2010. 03. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/125879 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 125/08 (2006. 01)

C09J 171/10 (2006. 01)

H05K 1/03 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1267317 A, 2000. 09. 20, 说明书第 4 页第 1-7 行, 第 27-30 行, 第 5 页第 24 行 - 第 6 页第 6 行, 第 6 页第 28 行 - 第 7 页第 22 行, 第 8 页第 12 行 - 第 9 页第 1 行, 说明书第 10 页第 8-15 行.

贺曼罗. 《环氧树脂胶粘剂》. 《环氧树脂胶粘剂》. 中国石化出版社, 2004, (第 1 版), 51-52.

审查员 范潇

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

胶粘性树脂组合物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 (A) 环氧树脂和 / 或苯氧基树脂 ; (B) 含环氧基的苯乙烯共聚物, 其包含具有环氧基的单体单元和苯乙烯单体单元 ; (C) 热塑性树脂 ; 以及 (D) 固化剂, 其中, 相对于所述胶粘性树脂组合物中所含的树脂组分的总量, 所述含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 的百分含量为 3 质量 % 至 25 质量 %。该胶粘性树脂组合物是具有良好的阻燃性和高剥离强度的无卤胶粘性组合物。本发明还提供了一种使用所述胶粘性树脂组合物的层压体和柔性印刷线路板。

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) 含环氧基的苯乙烯共聚物,其包含具有环氧基的单体单元和苯乙烯单体单元;(C) 热塑性树脂;以及(D) 固化剂,

其中,所述热塑性树脂(C) 是聚酰胺树脂,

相对于所述胶粘性树脂组合物中所含的树脂组分的总量,所述含环氧基的苯乙烯共聚物(B) 的百分含量为 3 质量 % 至 25 质量 %,以及

所述含环氧基的苯乙烯共聚物(B) 的重均分子量为 6,000 至 90,000,

所述含环氧基的苯乙烯共聚物(B) 中的所述苯乙烯单体单元的百分含量为 35 质量 % 至 98 质量 %。

2. 根据权利要求 1 所述的胶粘性树脂组合物,其中相对于所述胶粘性树脂组合物中所含的树脂组分的总量,所述苯乙烯单体单元的百分含量为 1 质量 % 至 20 质量 %。

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苯乙烯共聚物(B) 还包含丙烯腈单体单元。

4. 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苯乙烯共聚物(B) 的环氧当量为 250g/eq 以上且 3,500g/eq 以下。

5. 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苯乙烯共聚物(B) 中的具有环氧基的单体为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

6. 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) 是含磷的环氧树脂和 / 或含磷的苯氧基树脂。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项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,其中相对于所述树脂组合物的固体成分,磷的百分含量为 3.1 质量 % 至 4.5 质量 %。

8. 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 的胶粘性树脂组合物构成。

9. 一种柔性印刷线路板,其包含权利要求 8 的层压体。

胶粘性树脂组合物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,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利用胶粘剂将铜箔等粘合至用作基材的绝缘膜的一个表面或两个表面的基本结构,所述绝缘膜由耐热性膜如聚酰亚胺膜构成。迄今为止,已经将通过将阻燃剂与包含环氧树脂、苯氧基树脂等以及热塑性树脂如丙烯酸、聚酰胺或聚酯的共混树脂混合而获得的胶粘剂用作这种胶粘剂。环氧树脂和苯氧基树脂(在下文中,在不特别将这些树脂相互区分的情况下,可通称作“环氧/苯氧基树脂”)具有赋予耐热性、耐化学性和机械强度的功能。热塑性树脂具有赋予高胶粘性能和柔性的功能。

[0003] 对于阻燃剂,需要对应于 Underwriters' Laboratories(保险商实验室)(UL)94 标准中的 VTM-0 级或 V-0 级的高阻燃性。迄今为止,已使用了含卤阻燃剂。然而,近来,考虑到环境污染的问题,已经使用了含磷阻燃剂如磷酸酯、磷酸酯酰胺、三聚氰胺多磷酸盐、多磷酸铵、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物及其衍生物、以及磷腈化合物代替含卤阻燃剂。

[0004] 然而,为了通过仅使用这些含磷阻燃剂来满足对应于 UL-94 标准中的 VTM-0 级或 V-0 级的高阻燃性,与使用含卤阻燃剂的情况相比,必须混合大量的含磷阻燃剂。然而,随着混合的含磷阻燃剂的量增大,胶粘性能和机械强度下降。

[0005] 为了解决这个问题,近来已经提议了,通过使用利用归因于磷的阻燃效果的树脂来降低混合的含磷阻燃剂的量。

[0006] 例如,PTL 1(日本特开 2003-176470 号公报)提出了一种无卤胶粘性树脂组合物,其中通过使用含磷的环氧树脂并进一步使用含磷的苯氧基树脂作为热塑性树脂的一种组分,将组合物中的磷百分含量控制为 2 重量%以上。

[0007] PTL 2(日本特开 2005-248134 号公报)提出了一种胶粘性树脂组合物作为具有良好阻燃性的无卤胶粘性树脂组合物,所述胶粘性树脂组合物包含无卤环氧树脂;热塑性树脂和/或合成橡胶如聚酯树脂、丙烯酸树脂和具有羧基的丙烯腈-丁二烯橡胶;固化剂;以及含磷化合物如磷酸酯化合物。

[0008] 此外,PTL 3(国际公布 W0 01/60938)提出了一种胶粘性树脂组合物,其包含环氧树脂、固化剂以及与所述环氧树脂不相容的高聚物化合物。作为与环氧树脂不相容的高聚物化合物,使用具有官能团如环氧基且重均分子量为 100,000 以上的丙烯酸共聚物。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 如上所述,提出了用于柔性印刷线路板的各种无卤胶粘性树脂组合物,所述胶粘性树脂组合物具有良好的阻燃性。然而,为了实现柔性印刷线路板到例如汽车的应用扩展、

柔性印刷线路板重量的进一步减少以及在狭小空间中的储存,必须进一步提高阻燃性、耐热性、耐化学性以及机械强度。作为用于实现这些要求的手段,可以设想增加环氧/苯氧基树脂的量、引入含磷环氧/含磷苯氧基树脂并引入具有更高分子量的环氧/苯氧基树脂。然而,在这种情况下,出现了诸如胶粘性能下降且相容性差的新问题。即使通过强制混合将相容性差的组分分散,例如,混合组分在涂布期间仍发生分离,或者仍出现聚集和凝胶化,从而导致不均匀的涂布。结果,不能获得期望的特性如胶粘强度,或者所述特性在产品之间显著变化。

[0011] 考虑到上述情况而完成了本发明。本发明的目的是提供一种具有良好的阻燃性并还具有高剥离强度的无卤胶粘性树脂组合物,以及使用所述胶粘性树脂组合物的层压体和柔性印刷线路板。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 作为广泛研究的结果,本发明人发现,通过引入特定量的含环氧基的苯乙烯共聚物可明显改善胶粘性能而不会损害环氧/苯氧基树脂、热塑性树脂和含环氧基的苯乙烯共聚物之间的相容性。该发现使得本发明得以完成。

[0014] 具体地,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)含环氧基的苯乙烯共聚物,其包含具有环氧基的单体单元和苯乙烯单体单元;(C)热塑性树脂;以及(D)固化剂,其中,相对于所述树脂组合物中所含的树脂组分的总量,所述含环氧基的苯乙烯共聚物(B)的百分含量为3质量%至25质量%。

[0015] 所述含环氧基的苯乙烯共聚物(B)的重均分子量优选为5,000至120,000,且在所述(B)中的苯乙烯单体单元的百分含量优选为35质量%至98质量%。相对于树脂组分的总量,所述苯乙烯单体单元的百分含量优选为1质量%至20质量%。

[0016] 所述含环氧基的苯乙烯共聚物(B)可还包含丙烯腈单体单元。所述环氧当量优选为250g/eq以上且3,500g/eq以下,且具有环氧基的单体优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0017] 从赋予阻燃性的角度考虑,所述环氧树脂和/或苯氧基树脂(A)优选是含磷的环氧树脂和/或含磷的苯氧基树脂。此外,优选地,所述胶粘性树脂组合物还包含含磷阻燃剂,且相对于树脂组合物的固体成分,磷的百分含量优选为3.1质量%至4.5质量%。

[0018] 本发明的层压体包含基材膜和设置在所述基材膜上的胶粘层,所述胶粘层由上述本发明的胶粘性树脂组合物的任一种构成。此外,本发明还包括包含该层压体的柔性印刷线路板。

[0019] 发明效果

[0020] 本发明胶粘性树脂组合物的混合的树脂组分之间的相容性良好,因此可以提供单组份(one-part)胶粘剂溶液,所述单组份胶粘剂溶液具有良好的涂布性能和储存稳定性,并可以显示期望的胶粘强度、机械性能和化学性能。

具体实施方式

[0021] 现在将描述本发明的实施方式。然而,应理解,本文中描述的实施方式在各个方面都是说明性的而不是限制性的。意图是,本发明的范围由权利要求书限定且包括权利要求书的等价物和在权利要求书范围内的所有修改。

[0022] [胶粘性树脂组合物]

[0023] 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 (苯氧树脂) ; (B) 含环氧基的苯乙烯共聚物, 其包含具有环氧基的单体单元和苯乙烯单体单元 ; (C) 热塑性树脂 ; 以及 (D) 固化剂, 其中, 将含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 在树脂组分中的百分含量规定在特定范围内。

[0024] 将按顺序描述所述组分。

[0025] (A) 环氧树脂和 / 或苯氧基树脂

[0026] 本发明中使用的环氧树脂可以是任意树脂, 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。优选地, 其实例包括其中使用反应性磷化合物将磷原子结合至这些环氧树脂的任一种的含磷环氧树脂。这种含磷环氧树脂是优选的, 因为这些含磷环氧树脂因磷而显示阻燃效果, 由此可降低无卤阻燃剂的含量, 因此, 可以防止因引入阻燃剂而造成的胶粘强度和机械强度的下降。然而, 随着磷含量的增加, 与其他树脂的相容性倾向于下降。因此, 在含磷环氧树脂或含磷苯氧基树脂的情况下, 相对于引入磷的环氧树脂或苯氧基树脂的质量, 磷的百分含量优选为 2 质量%至 6 质量%。

[0027] 可以使用可商购获得的含磷环氧树脂和含磷苯氧基树脂。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, 以及由大日本油墨化学工业株式会社 (DIC Corporation) 制造的 EPICLON EXA-9710。

[0028] 与上述相同的情况适用于分类为苯氧基树脂且分子量高的环氧树脂。包含苯氧基树脂或具有高分子量的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, 由此可以在覆铜层压体 (CCL) 的制造和柔性印刷电路 (FPC) 的制造中实现高生产率, 且这种胶粘剂具有良好的流动特性。

[0029] 环氧树脂和苯氧基树脂的重均分子量不受特别限制。然而, 随着分子量的增大, 环氧树脂与其他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, 优选按照所用树脂的种类, 考虑到与相容性的关系, 适当地确定这些树脂的重均分子量。

[0030] 上述环氧树脂和苯氧基树脂可以单独使用或作为两种以上树脂的混合物使用。可以将环氧树脂与苯氧基树脂混合并加以使用。

[0031] 组分 (A) 在本发明的胶粘性树脂组合物中的百分含量不受特别限制。为了获得良好的耐热性、耐化学性及机械性能, 在组合物中包含的树脂组分中, 组分 (A) 的百分含量优选最大。具体地, 相对于树脂组合物包含的树脂组分的质量 (即, 组分 (A)、组分 (B)、组分 (C) 以及如果任选包含其他树脂的该树脂的总量), 组分 (A) 的百分含量优选为 40 质量%至 70 质量%。

[0032] (B) 含环氧基的苯乙烯共聚物

[0033] 本发明中使用的含环氧基的苯乙烯共聚物是通过将具有环氧基的单体、苯乙烯单体以及根据需要的其他可共聚的不饱和单体进行共聚而获得的共聚物。

[0034] 具有环氧基的单体可以是任意化合物, 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,诸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、丁烯三羧酸单缩水甘油酯;以及缩水甘油醚,诸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。

[0035] 苯乙烯单体的实例不仅包括苯乙烯,还包括环上取代的苯乙烯,诸如邻-、间-、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,诸如 α -甲基苯乙烯、 α -氯苯乙烯和 β -氯苯乙烯。在这些单体中,苯乙烯是优选的。

[0036] 其他的可共聚不饱和单体的实例包括但不限于,烯烃如乙烯和丙烯;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;以及腈如丙烯腈。根据需要,将这些可共聚不饱和单体与具有环氧基的单体以及苯乙烯单体组合使用。

[0037] 特别地,优选使用丙烯腈作为所述其他可共聚不饱和单体,因为提高了相容性和胶粘强度。

[0038] 另一方面,使用包含具有氨基或羧基的单体单元的含环氧基的苯乙烯共聚物可使在储存期间逐渐进行固化反应,从而导致胶粘剂的适用期下降。因此,具有氨基或羧基的单体单元的含量优选小。此外,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候性和耐热性。

[0039] 本发明中使用的含环氧基的苯乙烯共聚物通过将上述单体共聚而获得。所述含环氧基的苯乙烯共聚物可以是具有环氧基的单体与苯乙烯单体的无规共聚物,或者其中具有环氧基的单体的聚合段与苯乙烯单体的聚合段相互结合的嵌段共聚物或接枝共聚物。在包含其他可共聚不饱和单体单元的情况下,含环氧基的苯乙烯共聚物可以通过将具有环氧基的单体、苯乙烯单体和其他可共聚不饱和单体进行无规共聚而获得的共聚物;其中将具有环氧基的单体的聚合段、苯乙烯单体的聚合段和其他可共聚不饱和单体的聚合段适当结合的嵌段共聚物;或者含有具有环氧基的单体的聚合段和其中使苯乙烯单体与可共聚不饱和单体无规共聚的段的嵌段共聚物。

[0040] 含环氧基的苯乙烯共聚物(B)的重均分子量不受特别限制,但优选为约5,000至120,000,更优选6,000至90,000,且还更优选8,000至28,000。如果分子量过高,则相容性下降,且难以获得均匀的胶粘剂溶液。

[0041] 一般地,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苯乙烯共聚物(B)。然而,这耗费长时间进行反应,且未充分进行反应的单体、残留的引发剂以及残留的反应促进剂影响所得固化材料的性能。此外,反应在储存期间逐渐进行且出现凝胶化,从而导致储存稳定性方面的问题。因此,该方法是不优选的。因此,优选使用其中聚合反应已进行至特定程度的重均分子量为5,000以上的含环氧基的苯乙烯共聚物(B)。

[0042] 含环氧基的苯乙烯共聚物(B)的环氧当量优选为250g/eq以上且3,500g/eq以下,更优选3,000g/eq以下,且还更优选2,000g/eq以下。如果所述环氧当量超过3,500g/eq

eq, 则相容性下降, 从而导致胶粘剂树脂组合物的均匀性下降, 此外, 胶粘性能与阻燃性下降, 尽管胶粘性能与阻燃性还随分子量而变化, 但是这些性能倾向于下降。因此, 尽管具有环氧基的单体在含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 中的百分含量还取决于含环氧基的苯乙烯共聚物的分子量, 但是优选对所述百分含量进行调节, 使得所述环氧当量在上述范围内。

[0043] 含环氧基的聚合物可以类似地通过将具有环氧基之外的官能团的单体进行共聚, 然后利用环氧基来取代该官能团而获得。然而, 在合成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, 且还更优选 2,000g/eq 以下的这种聚合物可通过使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。

[0044] 苯乙烯单体单元在含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 中的百分含量优选为 35 质量% 至 98 质量%, 且更优选为 45 质量% 至 96 质量%。如果苯乙烯单体单元的百分含量下降, 则所得胶粘性树脂组合物的胶粘性能趋向于下降。另一方面, 如果苯乙烯单体单元的百分含量过高, 则具有环氧基的单体的百分含量变得相对低。因此, 与作为组分 (A) 的环氧树脂和 / 或苯氧基树脂的相容性, 以及与作为组分 (C) 的热塑性树脂的相容性下降。因此, 难以制备均匀溶液形式的胶粘剂, 此外, 胶粘性能下降。

[0045] 在含环氧基的苯乙烯共聚物包含具有环氧基的单体单元和苯乙烯单体单元之外的其他可共聚不饱和单体单元的情况下, 所述其他可共聚不饱和单体单元的百分含量小于 40 质量%。在引入丙烯腈作为其他可共聚不饱和单体且在共聚体系中增大丙烯腈的量的情况下, 未反应的丙烯腈单体趋向于残留并被引入到含环氧基的苯乙烯共聚物中, 从而在一些情况下造成不利的影响。因此, 丙烯腈在含环氧基的苯乙烯共聚物中的百分含量优选为 1 质量% 至 20 质量%, 更优选为 1 质量% 至 15 质量%。

[0046] 可使用可商购获得的具有上述构成的含环氧基的苯乙烯共聚物。其实例包括由日油株式会社 (NOF CORPORATION) 制造的 Marproof G 系列。

[0047] 具有上述构成的含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 与作为组分 (A) 的环氧树脂和 / 或苯氧基树脂以及作为组分 (C) 的热塑性树脂两者均具有良好的相容性, 并可以提供具有良好均匀性和储存稳定性的胶粘剂溶液。另外, 基于高度均匀的胶粘剂溶液, 可显示高的胶粘性能。此外, 可以在含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 中的环氧基与组分 (A) 之间形成交联结构, 由此可以赋予良好的机械性能。

[0048] 相对于树脂组合物包含的树脂组分 (即, 组分 (A)、组分 (B)、组分 (C) 以及如果任选包含其他树脂的该树脂的总量), 含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 在胶粘性树脂组合物中的百分含量为 3 质量% 至 25 质量%, 优选 3 质量% 至 20 质量%, 更优选 5 质量% 至 16 质量%。对此的原因如下。如果含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 的百分含量小于 3 质量%, 则不能获得由于引入含环氧基的苯乙烯共聚物而改善胶粘性能的效果。另一方面, 如果所述百分含量超过 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以及胶粘强度下降。

[0049] 相对于树脂组合物包含的树脂组分的量 (即, 组分 (A)、组分 (B)、组分 (C) 以及如果任选包含其他树脂的该树脂的总量), 含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 中的苯乙烯单体单元的百分含量优选为 1 质量% 至 20 质量%, 优选 3 质量% 至 15 质量%, 更优选 4 质量% 至 12 质量%。

[0050] (C) 热塑性树脂

[0051] 热塑性树脂 (C) 的实例包括但不特别限于, 丙烯酸树脂、聚苯乙烯共聚物、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)。这些热塑性树脂可以单独使用或以两种以上树脂的组合使用。

[0052] 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) 以及含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 两者的相容性以及胶粘性能, 优选使用聚酰胺树脂。

[0053] 在其分子中引入磷的热塑性树脂是优选的, 因为由于其良好的阻燃性而可以降低阻燃剂的量, 由此可防止由于引入阻燃剂而造成的胶粘强度的降低。可商购获得的含磷热塑性树脂的实例包括 VYLON 237、337、537 和 637, 以及 UR3570, 其全部由东洋纺社 (TOYOBO CO., LTD) 制造。

[0054] 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。反应不限于一种二羧酸与一种二胺之间的反应。作为选择, 聚酰胺树脂可通过使用多种二羧酸和多种二胺合成。

[0055] 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'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸、4,4'-二苯基砜二羧酸、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- 和对- 异构体)、苯二丙酸 (邻-、间- 和对- 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、癸烷二羧酸、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、1,3-二羧基甲基环己烷、1,4-二羧基甲基环己烷、二环己基-4,4'-二羧酸、以及二聚酸。

[0056] 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、1,4-二 (3-氨基丙氧基) 环己烷、哌嗪、以及异佛尔酮二胺。

[0057] 氨基酸的实例包括 11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、4-氨基甲基苯甲酸、4-氨基甲基环己烷羧酸、7-氨基庚酸以及 9-氨基壬酸。

[0058] 内酰胺的实例包括 ϵ -己内酰胺、 ω -月桂内酰胺、 α -吡咯烷酮以及 α -哌啶酮。

[0059] 其中, 特别地, 包含二聚酸作为组分的聚酰胺通过二聚酸与二胺的常规缩聚反应而获得。在这种情况下, 可以包含除了二聚酸之外的二羧酸, 如己二酸、壬二酸或癸二酸以作为共聚物组分。

[0060] 作为上述热塑性树脂, 优选使用玻璃化转变温度为 70°C 以下的热塑性树脂。这是因为, 如果玻璃化转变温度过高, 则操纵性下降。此外, 如果玻璃化转变温度过高, 则胶粘性能倾向于下降。

[0061] (D) 固化剂

[0062] 可以将用作环氧树脂和苯氧基树脂的固化剂的任意化合物用作固化剂。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。

[0063] 多胺类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佛尔酮二胺；芳族二胺类固化剂如二氨基二苯基甲烷和苯二胺；以及双氰胺。酸酐固化剂的实例包括邻苯二甲酸酐、均苯四酸二酐、偏苯三酸酐以及六氢邻苯二甲酸酐。

[0064] 根据环氧树脂和 / 或苯氧基树脂的环氧当量来适当确定混合的固化剂的量。

[0065] (E) 其他

[0066] 除了用作组分 (A) 的环氧树脂和 / 或苯氧基树脂、用作组分 (B) 的含环氧基的苯乙烯共聚物、用作组分 (C) 的热塑性树脂以及用作组分 (D) 的固化剂之外,本发明的胶粘性树脂组合物可还包含除了环氧树脂之外的热固性树脂,例如酚醛树脂、三聚氰胺树脂和噁嗪树脂。

[0067] 还可以引入无卤阻燃剂,优选含磷阻燃剂。

[0068] 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、磷腈以及 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物。其中,从磷浓度和在溶剂中的溶解性来看,优选使用磷腈。术语“磷腈”是具有双键并包含磷和氮作为构成元素的一组化合物的通用名称。磷腈不受特别限制,只要化合物在其分子中具有磷腈结构即可。磷腈可以是具有环状结构的环磷腈、或者通过进行所述环磷腈的开环聚合而得到的直链聚合物或低聚物。

[0069] 在引入无卤阻燃剂的情况下,随着阻燃剂的百分含量增大,胶粘性能下降。由此,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 质量份以下。

[0070] 应注意,优选地,并未将金属氢氧化物(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会导致胶粘性能下降。

[0071] [胶粘性树脂组合物的制备]

[0072] 本发明的胶粘性树脂组合物通过混合上述组分 (A) 至 (D)、以及根据需要的其他热固性树脂、无卤阻燃剂和其他添加剂而制备。

[0073] 优选以使得胶粘性树脂组合物中的磷百分含量为 3.1 质量%至 4.5 质量%的方式制备胶粘性树脂组合物。

[0074] 此外,可根据需要混合固化促进剂、硅烷偶联剂、匀涂剂、消泡剂以及其他添加剂。然而,固化促进剂的添加倾向于缩短胶粘剂的适用期,并使胶粘性能下降。因此,不期望混合固化促进剂。此外,无机填料的添加倾向于使胶粘性能和迁移特性下降,因此,不期望混合无机填料。

[0075] 通常将本发明的胶粘性树脂组合物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。

[0076] 尽管胶粘剂溶液中的固体成分浓度随涂布方法而变化,但是所述浓度优选为 10 质量%至 50 质量%。

[0077] 具有上述构成的本发明的胶粘性树脂组合物可提供具有高胶粘性能的单组份胶粘剂,其中,因为共存有作为组分 (B) 的含环氧基的苯乙烯共聚物,所以树脂组分均匀混合而没有分离或聚集。

[0078] [应用]

[0079] 具有上述构成的本发明的胶粘性树脂组合物可提供无卤的溶液型胶粘剂溶液，其满足 UL-94 标准中的 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作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。

[0080] 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。因此，本发明的胶粘性树脂组合物可作为溶液型胶粘剂而合适地用于生产场所，所述溶液型胶粘剂通过涂布到基材膜上而使用。

[0081] 柔性印刷线路板包括通过将绝缘膜结合至金属箔，同时在其间夹有本发明的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。

[0082] 在这里，术语“半固化状态”是指胶粘性树脂组合物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热固性树脂（环氧树脂）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。

[0083] 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。

[0084] 绝缘膜的实例包括聚酰亚胺膜、聚酯膜、聚醚醚酮膜以及聚苯硫醚膜。

[0085] 金属箔的实例包括铜箔和铝箔。优选使用铜箔。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 实施例

[0089] 现在通过实施例来描述本发明的最佳实施方式。所述实施例不限制本发明的范围。

[0090] [测量并评价胶粘性树脂组合物的方法]

[0091] (1) 相容性

[0092] 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“×”。

[0093] (2) 剥离强度

[0094] 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℃ 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℃ 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℃ 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)。

[0095] 注意到，当剥离强度超过 20N/cm 时，铜箔破裂且不能测量剥离强度。

[0096] (3) 阻燃性

[0097] 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℃ 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”。

[0098] [制备并评价第 1 至 13 号胶粘性树脂组合物]

[0099] 将聚酰胺树脂 (C)、含磷的环氧 / 苯氧基树脂 (A) 和含环氧基的苯乙烯共聚物 (B) 以表 I 中所示的比例进行混合，并进一步将用作阻燃剂的磷腈和固化剂添加至所述混合物中，且在搅拌的同时，将所得混合物溶解在溶剂（甲基乙基酮和二甲基甲酰胺）中，从而制备固体成分浓度为 30 质量% 的第 1 至 13 号胶粘剂溶液。

[0100] 作为含磷的环氧 / 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。作为含环氧基的苯乙烯共聚物，在第 1 至 8 号中使用由日油株式会社制造的“Marproof G0250S”（分子量 : 20,000，环氧当量 : 310g/eq，苯乙烯单体单元在含环氧基的苯乙烯共聚物中的百分含量 : 54 质量%）；在第 9 至 13 号中使用由日油株式会社制造的“Blemmer CP5SA”（分子量 : 10,000，环氧当量 : 2,500g/eq，苯乙烯单体单元在含环氧基的苯乙烯共聚物中的百分含量 : 85 质量%，丙烯腈单体单元在含环氧基的苯乙烯共聚物中的百分含量 : 10 质量%）。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。

[0101] 基于上述评价方法，测量了制备的第 1 至 13 号胶粘剂溶液的每一种的相容性和剥离强度。表 I 示出了树脂共混组成以及测量结果。

[0102]

[表 I]

树脂组成(份)	编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	聚酰胺(C) 含磷的环氧/苯氧基树脂(A) 含环氧基的苯乙烯共聚物(B)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(B)在树脂组分中的百分含量(质量%)	含磷的环氧/苯氧基树脂(A)		100	95	90	85	80	70	60	50	90	85	80	70	60
	含环氧基的苯乙烯共聚物(B)		0	5	10	15	20	30	40	50	10	15	20	30	40
	(B)在树脂组分中的百分含量(质量%)		0	3.3	6.7	10	13.3	20.0	26.7	33.3	6.7	10	13.3	20	26.7
	苯乙烯单体单元在树脂组分中的百分含量(质量%)		0	1.8	3.6	5.4	7.2	10.8	14.4	18.0	5.7	8.5	11.3	17	22.7
评价	相容性		○	○	○	○	○	△	×	×	○	○	○	○	×
	剥离强度(N/cm)		2.2	10.3	14.8	>20	>20	9.1	6.2	<1	17.4	>20	>20	>20	7.2

[0103] 如表 I 中明显显示的,随着含环氧基的苯乙烯共聚物的含量增大,相容性下降。在含环氧基的苯乙烯共聚物相对于胶粘性树脂组合物中的树脂组分(组分(A)、组分(B)和组分(C)的总和量)的百分含量为 20 质量%(第 6 号)的情况下,胶粘剂溶液的透明度受损。此外,在含环氧基的苯乙烯共聚物的百分含量超过 25 质量%(第 7、8 和 13 号)的情况下,胶粘剂溶液分离成两层,且胶粘剂溶液不能原样涂布到基材膜上。

[0104] 对于与第 6 号相同,以 20 质量%的百分含量包含含环氧基的苯乙烯共聚物的第 12 号,通过引入丙烯腈作为其他可共聚不饱和单体,改善了相容性,并维持了透明性。另一方面,随着含环氧基的苯乙烯共聚物的含量增大,剥离强度倾向于提高。

[0105] 因此发现,为了有效地获得由含环氧基的苯乙烯共聚物而造成的剥离强度增大的效果,将含环氧基的苯乙烯共聚物相对于树脂组分的量的百分含量调节为 3 质量%至 25 质量%,优选 3 质量%至 20 质量%是有效的。

[0106] [制备并评价第 21 至 30 号胶粘性树脂组合物]

[0107] 将具有表 II 中所示特性的含环氧基的苯乙烯共聚物以表 II 中所示的比例引入,并在搅拌的同时溶解在溶剂(甲基乙基酮和二甲基甲酰胺)中,从而制备固体成分浓度为 30 质量%(每种含环氧基的苯乙烯共聚物在树脂组分中的百分含量为 6.7 质量%)的第 21 至 28 号胶粘剂溶液。

[0108] 在第 21 至 25 号中使用的含环氧基的苯乙烯共聚物是甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯的无规共聚物。在第 26 和 27 号中使用的含环氧基的苯乙烯共聚物是甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯和丙烯腈的三元共聚物。在第 28 号中使用的含环氧基的苯乙烯共聚物是第 21 号中使用的含环氧基的苯乙烯共聚物和第 23 号中使用的含环氧基的苯乙烯共聚物的 1 : 1 混合物。

[0109] 关于聚酰胺树脂、含磷的环氧/苯氧基树脂和阻燃剂,使用与在第 1 号胶粘性树脂组合物中使用的那些相同的聚酰胺树脂、含磷的环氧/苯氧基树脂和阻燃剂。

[0110] 此外,为了比较,利用不包含作为组分(B)的含环氧基的苯乙烯共聚物的第 29 和 30 号胶粘性树脂组合物,按照第 21 号中制备了胶粘剂溶液。

[0111] 基于上述评价方法,测量并评价了制备的每种胶粘剂溶液的相容性、剥离强度和阻燃性。表 II 示出了树脂共混组成和含环氧基的苯乙烯共聚物的特性以及测量结果。

[0112]

表 II

编号		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
树脂组成(份)	聚酰胺(C)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	含磷的环氧/苯氧基树脂(A)	180	180	180	180	180	180	180	180	200	200
	苯乙烯共聚物(B)	20	20	20	20	20	20	20	20	0	0
	重均分子量	9000	11000	20000	100000	100000	100000	100000	14500	—	—
苯乙烯共聚物的特性	环氧当量(g/eq)	530	1000	310	1700	3300	3300	2500	420	—	—
	苯乙烯单体单元的百分含量(质量%)	73	86	54	92	96	85	85	64	—	—
	环氧单体单元的百分含量(质量%)	27	14	46	8	4	5	5	36	—	—
	苯乙烯单体单元在树脂组分中的百分含量(质量%)	4.9	5.8	3.6	6.1	6.4	5.7	5.7	4.2	—	—
评价	组合物中的磷百分含量(质量%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.0
	相容性	O	O	O	Δ	Δ	O	O	O	O	O
	剥离强度(N/cm)	11	14.9	14.8	14.6	12.6	18	17.4	12.6	2.2	6.4
	阻燃性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG

[0113] 未引入含环氧基的苯乙烯共聚物的树脂组合物(第 29 号)不满足剥离强度。尽管剥离强度可通过减少阻燃剂的含量而增大,但是改善的程度不充分。在这种情况下,磷百分含量过低,且不能满足阻燃性(第 30 号)。

[0114] 相比之下,其中引入了含环氧基的苯乙烯共聚物的本发明实施例的树脂组合物

(第 21 至 28 号),其每一种都满足阻燃性并获得了高的胶粘强度。然而,当重均分子量高达 100,000 且苯乙烯单体单元的百分含量高时,相容性趋向于下降(第 24 和 25 号)。另一方面,即使当使用分子量为 100,000 的含环氧基的苯乙烯共聚物时,其中使用包含丙烯腈的含环氧基的苯乙烯共聚物的第 26 和 27 号也显示了良好的相容性。

[0115] 工业实用性

[0116] 本发明的胶粘性树脂组合物具有良好的胶粘性能和阻燃性,且不会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。

[0117] 引文列表

[0118] 专利文献

[0119] PTL 1:日本特开 2003-176470 号公报

[0120] PTL 2:日本特开 2005-248134 号公报

[0121] PTL 3:国际公布 WO 01/60938