

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910130581.X

[51] Int. Cl.

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 147/00 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

[43] 公开日 2009年10月21日

[11] 公开号 CN 101560369A

[22] 申请日 2009.4.3

[21] 申请号 200910130581.X

[30] 优先权

[32] 2008.4.8 [33] US [31] 61/043,148

[32] 2008.11.11 [33] US [31] 12/268,723

[71] 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 城野贵史 武藤勉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书2页 说明书20页

[54] 发明名称

可用于挠性电路基片应用的粘合剂组合物及其相关方法

[57] 摘要

本发明涉及一种粘合剂组合物，其包含(1)高弹体组分，(2)甲阶酚醛树脂，以及(3)不同于(2)甲阶酚醛树脂的阻燃性树脂。另外，本发明的粘合剂组合物包含(1)高弹体组分和(2)甲阶酚醛树脂，其中以排除任意溶剂的粘合剂组合物的总量为基准计，所述(2)甲阶酚醛树脂的含量为20-50重量%。

1. 一种粘合剂组合物，其包含：
  - A. 12-48 重量份的高弹体组分；
  - B. 2-55 重量份的甲阶酚醛树脂；以及
  - C. 20-70 重量份的阻燃性芳族树脂。
2. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其还包含 20-70 重量份的阻燃性填料。
3. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其特征在于，所述高弹体组分是选自以下的合成树脂：基于丙烯酸类的高弹体、丁二烯基高弹体、以及它们的混合物。
4. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其特征在于，所述阻燃性芳族树脂选自酚醛清漆树脂，二甲苯改性的酚醛树脂以及它们的混合物。
5. 如权利要求 2 所述的粘合剂组合物，其特征在于，所述阻燃性填料选自：三聚氰胺聚磷酸盐基阻燃性填料，磷酸铝磷基阻燃性填料，其中以排除溶剂的粘合剂组合物总量为基准计，磷含量至少为 3 重量%，以及它们的混合物。
6. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其特征在于，所述粘合剂是片材的形式。
7. 一种粘合剂组合物，其包含：
  - A. 高弹体组分；
  - B. 甲阶酚醛树脂，以排除任何溶剂的粘合剂组合物的总量为基准计，所述甲阶酚醛树脂的含量为 7.5-48 重量%。
8. 如权利要求 7 所述的粘合剂组合物，所述粘合剂组合物还包含阻燃性填料。
9. 如权利要求 7 所述的粘合剂组合物，其特征在于，所述高弹体组分是选自以下的合成树脂：乙烯/丙烯酸类共聚物、丙烯酸类高弹体、丁二烯基高弹体、以及它们的混合物。
10. 如权利要求 7 所述的粘合剂组合物，其还包含选自以下的阻燃性

芳族树脂：酚醛清漆树脂，二甲苯改性的酚醛树脂以及它们的混合物。

11. 如权利要求 8 所述的粘合剂组合物，其特征在于，所述阻燃性填料选自：三聚氰胺聚磷酸盐衍生物，磷酸铝磷基阻燃性填料，其中以排除任何溶剂的粘合剂组合物总量为基准计，基于磷原子的含量至少为 3 重量%，以及它们的混合物。

12. 如权利要求 6 所述的粘合剂组合物，其特征在于，所述粘合剂是片材的形式，所述片材层叠在阻燃性绝缘膜上，形成覆盖层膜。

## 可用于挠性电路基片应用的粘合剂组合物及其相关方法

### 技术领域

本发明一般涉及可用于挠性电路基片应用的粘合剂组合物，例如作为覆盖层膜的粘合组分。更具体来说，本发明的粘合剂组合物是耐火的，且不含卤素。

### 背景技术

由于人们日益需要具有更大设计自由度的更小的电子器件，近来挠性印刷电路(FPC)的研制取得了巨大的进展。对用于手机的 FPC 开发特别活跃。其上已形成电路的基片经常用绝缘膜保护，以保护电路。所述绝缘膜和基片通常用阻燃性粘合剂粘结。所述绝缘膜通常以使粘合层和电路不接触的特定的方式层叠。

用于 FPC 的粘合剂的例子是日本公开专利申请第 2005-139391 号中所揭示的丙烯酸类粘合剂，其由包含以下组分的丙烯酸类粘合剂组合物组成：(A)100 质量份的丙烯酸类聚合物，其包含环氧基团，玻璃化转变温度为 5-30 °C，(B)1-20 质量份的甲阶酚醛树脂，以及(C)0.1-3 质量份的促进剂。使用环氧树脂的环氧粘合剂也被广泛使用。

环氧粘合剂的优点是交联密度比较容易控制，环氧粘合剂适于不同的要求，包括无卤素阻燃性。然而，环氧树脂往往会存在储存稳定性的问题，经常需要低温储存或其它预防措施。

另一方面，已知与环氧体系相比，丙烯酸类粘合剂具有足够的储存稳定性，对于各种的基片具有稳定的粘合强度。但是，丙烯酸类粘合剂通常是可燃的。加入卤素原子是一种众所周知的改进阻燃性的技术。但是，出于环境方面的考虑，人们日益需要无卤素的粘合剂。

加入阻燃性填料是另一种改进阻燃性的技术。但是，常规的丙烯酸类粘合剂需要不良地加入大量的阻燃性填料才能达到所需的阻燃性水平。加

入大量的填料可能很昂贵，往往会造成膜的粘合性、挠性和强度的损失。

与用于 FPC 的无卤素的丙烯酸类粘合剂相关的技术的例子是日本公开专利申请第 2002-88338 号中的用于半导体器件的粘合剂组合物，该组合物是包含至少一种以下各组分的热固性粘合剂：(A)热塑性树脂，(B)热固性树脂，以及(C)磷基阻燃剂，其特征是还包含(D)氢氧化镁。日本公开专利申请第 2003-119392 号还揭示了一种阻燃性树脂组合物，其主要组分为(A)磷基阻燃剂和(B)氮基阻燃剂，特征是所述树脂组合物中的磷含量是 X 重量%，氮含量为 Y 重量%，其中 X 和 Y 满足  $7 \leq 2X + Y \leq 16$ ,  $2 \leq X \leq 5$ , 且  $Y \geq 1$ 。

### 发明内容

本发明涉及不含卤素的阻燃性粘合剂组合物，还涉及使用该粘合剂组合物的覆盖层膜。本发明的粘合剂组合物大约包含以下组分：i. 12-48 重量份的高弹体组分；ii. 2-55 重量份的甲阶酚醛树脂(resole phenolic resin)；以及 iii. 20-70 重量份的阻燃性芳族树脂。

### 优选实施方式的详细描述

本发明人已发现通过减少高弹体组分的比例量以及采用以下方法，基于高弹体的甲阶酚醛树脂粘合剂可以具有改进的阻燃性，同时还保持所需的粘合性(用于电子学应用)：

- i. 加入不同于甲阶酚醛树脂的粘合剂芳族树脂；以及/或者
- ii. 增大甲阶酚醛树脂的比例。

本发明人还惊奇地发现，可以向该配方加入较少量的阻燃性填料，同时仍能达到优良的阻燃性，还保持所需的粘合性。

在一个实施方式中，本发明的粘合剂组合物包含：(1)高弹体组分；以及(2)芳族树脂，其包含：i. 甲阶酚醛树脂，以及 ii. 不同于甲阶酚醛树脂的阻燃性芳族树脂。“阻燃性芳族树脂”用来表示包含至少 50 重量%的芳族聚合物的树脂，从而所述树脂能够通过 UL 94 的简化形式测试(下文称为“UL 94-SV”，或者有时称为“UL 94-SV 可燃性测试”)。UL 94-SV 可燃性测试的步骤如下：

1. 将树脂溶解于溶剂中,
2. 将所述溶液浇注在厚度为 25 微米的聚酰亚胺膜上,
3. 使溶剂完全挥发掉,
4. 将所得的试样切割成 20 厘米×5 厘米的样品,
5. 将所述试样沿纵轴方向弯曲成直径为 13 毫米的圆柱形结构, 并使得聚酰亚胺膜朝外,
6. 钉住圆柱形结构的一端以保持所述结构,
7. 从边缘点燃所述试样, 燃烧 3 秒,
8. 测量试样是否燃烧至另一边(如果试样的另一边燃烧, 则可燃性测试结果不合格; 否则试样为合格)。

“阻燃性芳族树脂”用来表示任何能够通过 UL 94-SV 可燃性测试的芳族树脂。本发明的粘合剂组合物可以用来制备覆盖层膜。当适于覆盖层膜的时候, 所述粘合剂组合物为片形, 但是在本发明中, “粘合剂组合物”的概念不仅包括片形, 而且还包括形成片之前的液体。下文描述了所述粘合剂组合物的结构成分。

#### (1) 高弹体组分

在本发明中, 添加高弹体组分以提供挠性。所述高弹体组分通常还促使更好粘合。高弹体组分表示具有分子链缠结造成的弹性的组分。根据温度, 聚合物可以为固体形式( $T_g$ ), 玻璃态( $T_g < T < T_m$ ), 或者液体形式( $T_m < T$ )。本发明的高弹体组分在室温下(25°C)通常为玻璃态。在一些实施方式中, 所述高弹体组分是: i. 丙烯酸类聚合物, ii. 丁二烯基高弹体, iii. 聚酰胺, iv. 聚酯, v. 组分 i-iv 的任意混合物。在一些实施方式中, 所述高弹体组分是: i. 含酸组分的乙烯/丙烯酸类共聚物, ii. 含酸组分的丙烯酸类高弹体, iii. 含酸组分的丁二烯基高弹体, 或者 iv. 组分 i、iii 的任意混合物。通过包含这些物质作为高弹体组分通常能够改进粘合性和挠性。

在一些实施方式中, 所述酸组分包括羧基, 硫酸根基团(sulfate group), 磷酸根基团(phosphate group)以及酚羟基。在一些实施方式中, 羧基由于具有改进的稳定性, 因此是优选的。可以通过对高弹体组分端基进行酸处理, 或者结合使用单体形式的含酸组分的化合物, 从而引入酸组分。

在一些实施方式中，乙烯/丙烯酸类共聚物选自：乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物，乙烯-甲基丙烯酸共聚物，乙烯-甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚物，乙烯-丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物，乙烯-丙烯酸甲酯-马来酸单酯共聚物，乙烯-丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物，乙烯-甲基丙烯酸乙酯-苯乙烯共聚物，以及它们的混合物。市售的产品包括 Bond Fast™ 7M(住友化学公司(Sumitomo Chemical)), Elvaloy® 4051, Vamac® G 和 Vamac® GLS(均购自三井杜邦聚合化学公司(Mitsui Du Pont Polychemical))。在一些实施方式中，所述乙烯/丙烯酸类共聚物以两种或更多种乙烯/丙烯酸类共聚物的混合物的形式使用。

丙烯酸类高弹体是基于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的聚合物。它们可以通过溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合或本体聚合中的任一种聚合来制备。所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯将使得所述丙烯酸类粘合剂组合物具有挠性。在一些实施方式中，丙烯酸酯选自丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸异戊酯，丙烯酸正己酯，丙烯酸异辛酯，丙烯酸-2-乙基己酯，丙烯酸正辛酯，丙烯酸异壬酯，丙烯酸正癸酯，丙烯酸异癸酯以及它们的混合物。在一些实施方式中，甲基丙烯酸酯选自甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸异戊酯，甲基丙烯酸正己酯，甲基丙烯酸异辛酯，甲基丙烯酸-2-乙基己酯，甲基丙烯酸正辛酯，甲基丙烯酸异壬酯，甲基丙烯酸正癸酯，甲基丙烯酸异癸酯以及它们的混合物。在一些实施方式中，丁二烯高弹体包括通过丙烯腈和丁二烯共聚制得的丙烯腈-丁二烯共聚物高弹体。在一些实施方式中，可以对端基进行羧化以引入酸组分。所述酸组分还可以通过用丙烯酸之类的含羧基的可聚合单体与丙烯腈和丁二烯一起进行三元共聚而引入。在一些实施方式中，基于丁二烯的高弹体包括 Nipol™ 1072 和 Nipol™ 1072J(均购自日本瑞翁公司(Nippon Zeon)), Krynac™ X7.5(拜耳公司 (Bayer)), Hycar CTBN1300XB, CTBN1300X15 和 CTBNX1300XB(均购自 BF 固特里奇化学公司(BF Goodrich Chemical))和 PHR-1H(购自 JSR 公司)。在一些实施方式中，丁二烯基高弹体以两种或更多种的混合物使用。

在一些实施方式中，高弹体组分的混合量为以下数值的任何两个数值

之间(任选包含这两个数值)的量: 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 至 60 重量%。在其他的实施方式中, 以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计, 高弹体组分的混合量为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 和 48 重量%。

在另一实施方式中, 以高弹体组分、甲阶酚醛树脂、以及阻燃性芳族树脂的总量为基准, 高弹体组分的混合量为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 和 75 重量%。在另一个实施方式中, 高弹体组分的混合量为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 50, 55 和 60 重量%。

## (2) 甲阶酚醛树脂

在本发明中, 通过混合甲阶酚醛树脂, 使得高弹体组分三维交联, 改进耐热性。甲阶酚醛树脂是具有三维网状结构的树脂, 通常使用酚和甲醛作为原料合成。所述甲阶酚醛树脂的分子量、软化点、以及 OH 当量没有特别的限制。

在一些实施方式中, 所述甲阶酚醛树脂包括用选自以下的原料制备的那些: 苯酚, 双酚 A, 对叔丁基苯酚, 辛基苯酚, 对枯基苯酚和其它酚类, 例如烷基酚, 对苯基苯酚和甲酚。

市售的甲阶酚醛树脂的例子包括 Nikanol™ (弗笃公司(Fudow Corp.)), Shonol™ (昭和高分子公司(Showa High Polymer Co., Ltd.)), Sumilite™ Resin(住友酚醛塑料公司(Sumitomo Bakelite)), Phenolite™ (大日本油墨公司(Danippon Ink)), 和 BKS™ Resin (佐治亚-太平洋树脂公司(Georgia-Pacific Resin))。

在一些实施方式中, 所述甲阶酚醛树脂可以为固体或液体的形式。在其他的实施方式中, 从交联密度的角度来看, 液体是优选的。

在一些实施方式中, 甲阶酚醛树脂的混合量优选为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 0.6、1、5、10、15、20、25、30、35、40 和 44 重量%。在另一实施方式中, 以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计, 甲阶酚醛树脂的混合量优选为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5, 5.5, 10, 10.5, 15, 15.5, 20,



20.5, 30, 30.5 和 40 重量%。该范围将确保良好的粘合性。

在一些实施方式中,以高弹体组分、甲阶酚醛树脂、以及阻燃性芳族树脂的总量为基准,甲阶酚醛树脂的混合量优选为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 至 55 重量%。该范围将确保良好的粘合性。

### (3) 不同于甲阶酚醛树脂的阻燃性芳族树脂

在本发明中,当根据可燃性测试燃烧的时候,所述不同于甲阶酚醛树脂的阻燃性芳族树脂不会燃烧到另一边。所述可燃性测试是 UL 94 的简化形式(本文称为 UL 94-SV 或 UL 94-SV 可燃性测试)。UL 94-SV 可燃性测试的步骤如下:

1. 将树脂溶解于溶剂中,
2. 将所述溶液浇注在厚度为 25 微米的聚酰亚胺膜上,
3. 使溶剂完全挥发掉,
4. 将所得的试样切割成 20 厘米×5 厘米的样品,
5. 将所述试样沿纵轴方向弯曲成直径为 13 毫米的圆柱形结构,并使得聚酰亚胺膜朝外,
6. 钉住圆柱形结构的一端以保持所述结构,
7. 从边缘点燃所述试样,燃烧 3 秒,
8. 测量试样是否燃烧至另一边(如果试样的另一边燃烧,则可燃性测试结果不合格;否则试样为合格)。

火焰尺寸的条件以及施加火焰的方法都按照 UL94, 11.5 薄材料垂直燃烧测试步骤 VTM-0 (p.26)所述的方法。试样根据 ASTM D618 (ISO 291)所述,在  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  和  $50\pm 5\%$  的相对湿度下预调节最少 48 小时。所有的试样依照 UL94 6 调节(第 9 页)中所述相同的方法,在  $15\text{-}35^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 45-75% 的实验室气氛下测试。

在本发明中,混合阻燃性芳族树脂以提供粘合性和阻燃性。

在一些实施方式中,所述阻燃性芳族树脂选自:芳族聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯(PTT),以及聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),芳族聚氨酯树脂,芳族聚

酰胺(PA), 聚碳酸酯(PC), 聚亚芳基硫醚(PAS)树脂, 聚苯醚(PPE), 改性的PPE, 芳族聚酰亚胺(PI), 芳族聚酰胺酰亚胺(polyamidoimide)(PAI), 芳族聚醚酰亚胺(PEI), 芳族聚砜(PSU), 改性的芳族 PSU, 聚醚砜(PES), 芳族聚酮(PK), 芳族聚醚酮(PEK), 酚醛清漆树脂, 苯氧基树脂, 以及环氧树脂。在一些实施方式中, 所述阻燃性芳族树脂可以两种或更多种的混合物的形式使用。在其他的实施方式中, 从与高弹体组分的相容性来看, 线型酚醛树脂和二甲苯改性的酚醛树脂是优选的阻燃性芳族树脂。酚醛树脂也通常具有这些性质, 各种各样的酚醛树脂可适用于本发明。

在一些实施方式中, 以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计, 阻燃性芳族树脂的混合量为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 6.9, 7.5, 8.5, 10.5, 12.5, 14.5, 16.5, 18.5, 20.5, 22.5, 24.5, 26.5, 28.5, 30.5, 32.5, 34.5, 36.5, 38.5, 40.5, 42.5, 44.5 以及 47.4 重量%。

以高弹体组分、甲阶酚醛树脂、以及阻燃性芳族树脂的总量为基准, 阻燃性芳族树脂的混合量优选为以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的量: 40, 45, 50, 55, 60, 65, 和 75 重量%。该范围通常将确保良好的粘合性。

在本发明的一个实施方式中, 将甲阶酚醛树脂和阻燃性芳族树脂合并, 以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计, 所述甲阶酚醛树脂和阻燃性芳族树脂的总含量优选在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内: 0.6, 1, 1.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 和 44 重量%。以高弹体组分、甲阶酚醛树脂、以及阻燃性芳族树脂的总量为基准, 甲阶酚醛树脂和阻燃性芳族树脂的总含量优选在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内: 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 和 60 重量%。该范围通常将确保良好的粘合性。

#### (4) 阻燃性填料

在本发明中, 可以混合阻燃性填料, 以有助于阻燃性, 使剥离稳定性(粘合剂粘附和剥离)以及吸湿性稳定等。可以使用任意的阻燃性填料, 但是, 从进一步增强阻燃性的角度来看, 优选加入量不会对 FPC 性能造成不利影响。当甲阶酚醛树脂的量增大、或者当阻燃性芳族树脂也加入的时候, 用

少量的阻燃性填料就能够显著提高粘合剂的阻燃性。

在一些实施方式中，所述阻燃性填料可以是有机或无机的组分。在一些实施方式中，所述阻燃性填料选自磷基阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐衍生物，磷酸铝，氨基阻燃剂三聚氰胺氰脲酸盐以及它们的混合物。在另一个实施方式中，从阻燃剂效率的角度来看，优选三聚氰胺聚磷酸盐衍生物，磷酸铝，和混合物。

在一个实施方式中，当使用磷基阻燃剂磷酸铝和三聚氰胺聚磷酸盐衍生物的时候，以减去所有溶剂的粘合剂组合物总量为基准计，按磷原子的含量至少为 3 重量%。在另一实施方式中，以减去所有溶剂的粘合剂组合物的总量为基准计，按磷原子的含量不小于 4.5 重量%。一般来说，含量越高，阻燃效果越强。因此，少量加入便可增大阻燃性。按磷原子的最高含量没有特别的限制，但是考虑到对除了阻燃性以外的其它性能的影响，以减去任意溶剂的粘合剂组合物的总量为基准计，含量通常为 5 重量%。

在一些实施方式中，可以将无机填料与上述阻燃剂合并。在一个实施方式中，所述无机填料选自：金属氢氧化物，例如氢氧化铝和氢氧化镁；金属碳酸盐，例如碳酸钙和碳酸镁；金属硅酸盐，例如硅酸钙；金属氧化物，例如氧化钙，氧化镁，氧化铝(铝土)，氧化硅，以及氧化钼；金属氮化物，例如氮化铝；硼酸盐化合物，例如硼酸铝须晶，硼酸锌和硼酸镁；以及氮化硼和晶体二氧化硅或无定形二氧化硅。在一些实施方式中，所述无机填料以两种或更多种的组合使用。

在一些实施方式中，所述填料优选硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂之类的处理剂进行疏水化处理，以改进耐水性和无机填料对树脂基质的粘合性。这样的疏水化处理将改进填料与树脂的粘合性，改进制得的用于挠性印刷电路的板的耐热性和抗吸湿性。

可以根据阻燃性填料改进阻燃性的效果来调节阻燃剂的加入量。在一些实施方式中，当使用能够非常有效地增大阻燃性的三聚氰胺聚磷酸盐或磷铝(aluminum phosphine)之类的填料的时候，以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计，该加入量在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内：20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34,

35, 36, 37, 38, 39 以及 40 重量%。在一些实施方式中, 当使用氢氧化铝之类的具有高比重的填料的时候, 以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计, 该加入量在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内: 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 和 70 重量%。当将对提高阻燃性具有不同效果的两种或更多种填料组合使用的时候, 加入量可以根据填料的性能决定。

#### (5) 其它组分

在一些实施方式中, 除了上述组分以外, 还可将颜料、流平剂、消泡剂、离子俘获剂、硅烷偶联剂、它们的混合物等加入所述粘合剂组合物。硅烷偶联剂选自:  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷,  $\gamma$ -脲基丙基三乙氧基硅烷, N- $\beta$ -氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷以及它们的混合物。

所述粘合剂组合物的组分通常溶解在溶剂中, 使得组合物可以进行施涂。在一些实施方式中, 溶剂选自甲基乙基酮, 甲基异丁基酮, 二噁烷, 乙醇, 甲基溶纤剂, 乙基溶纤剂, 丙二醇单甲基醚, 丙二醇单乙基醚, N-甲基吡咯烷酮, N,N-二甲基甲酰胺, 甲苯和二甲苯。这些溶剂可以单独使用, 或者以有益于预期用途的任意比例组合使用。在一些实施方式中, 从溶解性来看, 优选使用甲基乙基酮, 丙二醇单甲基醚, N,N-二甲基甲酰胺, 甲苯和二甲苯。

本发明的第二个方面是一种粘合剂组合物, 该组合物包含: (1)高弹体组分和(2)甲阶酚醛树脂, 其中, 以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计, 所述(2)甲阶酚醛树脂的含量在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内: 7.5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 和 48 重量%。换言之, 本发明的第二方面涉及一种粘合剂组合物, 其甲阶酚醛树脂含量高于常规粘合剂组合物中的含量。很明显这会增大粘合剂组合物的阻燃性。特别是当使用阻燃性填料的时候, 用少量的阻燃性填料可以显著提高阻燃性。

#### (1) 高弹体组分

在本发明中, 添加高弹体组分以提供挠性。所述高弹体组分通常还促使

更好粘合。高弹体组分表示具有分子链缠结造成的弹性的组分。根据温度，聚合物为固体形式( $T_g$ )，玻璃态( $T_g < T_m$ )，或者液体形式( $T_m < T$ )。高弹体组分在室温(25°C)下为玻璃态。高弹体组分的例子包括丙烯酸类聚合物、丁二烯高弹体、聚酰胺和聚酯。特别合乎需要的是含酸组分的乙烯/丙烯酸类共聚物，含酸组分的丙烯酸类高弹体，以及含酸组分的丁二烯高弹体。通过包含这些物质作为高弹体组分能够改进粘合性和挠性。

在一些实施方式中，所述包含作为酸组分的官能团包括羧基，硫酸根基团，磷酸根基团以及酚羟基。在一些实施方式中，就稳定性而言羧基是优选的。可以通过对高弹体组分端基进行酸处理或者结合使用单体形式的含酸组分的化合物而引入酸组分。

在一些实施方式中，乙烯/丙烯酸类共聚物选自：乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物，乙烯-甲基丙烯酸共聚物，乙烯-甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚物，乙烯-丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物，乙烯-丙烯酸甲酯-马来酸单酯共聚物，乙烯-丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物，乙烯-甲基丙烯酸乙酯-苯乙烯共聚物，以及它们的混合物。市售的产品包括 Bond Fast™ 7M(住友化学公司(Sumitomo Chemical))，Elvaloy® 4051，Vamac® G 和 Vamac® GLS(均购自三井杜邦聚合化学公司(Mitsui Du Pont Polychemical))。

丙烯酸类高弹体是基于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的聚合物。它们可以通过溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、或本体聚合中的任一种聚合来制备。所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯将使得所述丙烯酸类粘合剂组合物具有挠性。在一些实施方式中，丙烯酸酯选自丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸异戊酯，丙烯酸正己酯，丙烯酸异辛酯，丙烯酸-2-乙基己酯，丙烯酸正辛酯，丙烯酸异壬酯，丙烯酸正癸酯，丙烯酸异癸酯以及它们的混合物。在一些实施方式中，甲基丙烯酸酯选自甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸异戊酯，甲基丙烯酸正己酯，甲基丙烯酸异辛酯，甲基丙烯酸-2-乙基己酯，甲基丙烯酸正辛酯，甲基丙烯酸异壬酯，甲基丙烯酸正癸酯，甲基丙烯酸异癸酯以及它们的混合物。在一些实施方式中，丙烯酸类高弹体以两种或更多种的混合物使用。

丁二烯高弹体的例子包括通过丙烯腈和丁二烯共聚制得的丙烯腈-丁二烯共聚物高弹体。其中，可以对端基进行羧化以引入酸组分。所述酸组分还可以通过用丙烯酸之类的含羧基的可聚合单体与丙烯腈和丁二烯一起进行三元共聚而引入。丁二烯高弹体的例子包括 Nipol™ 1072 和 Nipol™ 1072J(均购自日本瑞翁公司(Nippon Zeon)), Krynac™ X7.5 (拜耳公司(Bayer)), Hycar CTBN1300XB, CTBN1300X15 和 CTBNX1300XB(均购自 BF 固特里奇化学公司(BF Goodrich Chemical))和 PHR-1H(购自 JSR 公司)。在一些实施方式中，丁二烯高弹体以两种或更多种的混合物使用。

在一些实施方式中，以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计，高弹体组分的混合量优选在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内：12, 15, 20, 22, 25, 28, 30, 32, 35, 38, 40, 42, 45, 48, 50, 52, 55, 58 以及 60 重量%。

在另一实施方式中，以高弹体组分和甲阶酚醛树脂的总量为基准，高弹体的混合量优选在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内：40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 和 75 重量%。该范围将确保良好的粘合性。

## (2) 甲阶酚醛树脂

在本发明中，通过混合甲阶酚醛树脂，使得高弹体组分三维交联，改进耐热性。甲阶酚醛树脂是具有三维网状结构的树脂，通常使用酚和甲醛作为原料合成。所述甲阶酚醛树脂的分子量、软化点、以及 OH 当量没有特别的限制。

在一些实施方式中，所述甲阶酚醛树脂包括用选自以下的原料制备的那些：苯酚，双酚 A，对叔丁基苯酚，辛基苯酚，对枯基苯酚和其它酚类，例如烷基酚，对苯基苯酚和甲酚。

市售的甲阶酚醛树脂的例子包括 Nikanol™ (弗笃公司(Fudow Corp.)), Shonol™ (昭和高分子公司(Showa High Polymer Co., Ltd.)), Sumilite™ Resin(住友酚醛塑料公司(Sumitomo Bakelite)), Phenolite™ (大日本油墨公司(Danippon Ink)), 和 BKS™ Resin (佐治亚-太平洋树脂公司(Georgia-Pacific Resin))。

在一些实施方式中，所述甲阶酚醛树脂可以为固体或液体的形式。在

一些实施方式中，从交联密度的角度来看，液体是优选的。

在本发明的第二方面，所述粘合剂组合物包含较大量的甲阶酚醛树脂。在一些实施方式中，以粘合剂组合物减去任意溶剂的总量为基准计，甲阶酚醛树脂的混合量在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内：7.5, 10, 12, 15, 20, 22, 25, 30, 32, 35, 40, 42, 45 和 48 重量%。

在另一实施方式中，以高弹体组分和甲阶酚醛树脂的总量为基准，甲阶酚醛树脂的混合量优选在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内：25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 和 60 重量%。

本发明第二方面相关的粘合剂组合物还可以根据需要包含无机填料、颜料、流平剂、消泡剂、离子俘获剂、硅烷偶联剂等。所述粘合剂组合物的组分通常溶解在溶剂中，使得组合物可以进行施涂。由于在本发明第一方面已经对其进行描述，此处不再详细描述。

下面将描述使用液态粘合剂组合物形成覆盖层膜的方法。

本发明的粘合剂组合物被施涂在隔离纸(release paper)或聚酰亚胺膜上，然后干燥，制得片形的粘合剂组合物。涂覆方法没有特别限制。例子包括科马涂布机(comma coater)和逆向辊涂机。干燥条件没有特别限制，但是优选干燥之后残余的溶剂不大于 1%。如果残余溶剂含量大于 1%，可能会在 FPC 压制过程中使该残余的溶剂起泡，造成凸起。干燥条件优选包括在一定温度下快速加热和干燥，该温度在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内：60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135 和 140°C，取决于使用的溶剂。

干粘合剂膜厚度可以根据需要变化。在一些实施方式中，干粘合剂膜厚度在以下数值的任何两个数值之间(任选包含这两个数值)的范围内：5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 和 200 微米。粘合剂膜的厚度小于 5 微米，将使得层间绝缘性不大可靠。膜厚度大于 200 微米，则无法充分干燥，会留下较大量的残余溶剂，可能会在制造 FPC 的时候，在压制的过程中造成凸起。

当在聚酰亚胺膜上形成片形的粘合剂组合物的时候，根据需要在另一侧上施加隔离纸。当在隔离纸上形成片形的粘合剂组合物的时候，可以根据

需要在另一侧上施加聚酰亚胺膜。覆盖层膜通常具有包括聚酰亚胺膜、粘合剂片和隔离纸的三层结构，但是不限于此，还可具有其他的结构。

可用于本发明的隔离纸的例子包括但不限于，其中在不含木质的纸、牛皮纸、卷筒纸或玻璃纸之类的纸的两个面上提供粘土、聚乙烯、聚丙烯等密封剂的纸，然后对施涂后的层上施加基于硅氧烷、氟或醇酸树脂的隔离剂；各种单独的烯烃膜，例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、或者丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，以及其上已经施涂了上述隔离剂的膜，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯。

### 实施例

实施例中使用以下材料：

(高弹体组分)

高弹体组分 A： 乙烯丙烯酸类高弹体 Vamac®MR (杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company))

高弹体组分 B： 丙烯酸类树脂 (乙酸丁酯：丙烯腈：甲基丙烯酸 =55:40:5)

高弹体组分 C： 丙烯酸类树脂 (乙酸丁酯：丙烯腈：甲基丙烯酸 =85:5:10)

高弹体组分 D： 改性的丙烯酸类丁二烯高弹体 Nipol 1072J (日本瑞翁公司)

(甲阶酚醛树脂)

甲阶酚醛树脂 A： PR-1440M (弗笃公司)

甲阶酚醛树脂 B： GRL (弗笃公司)

甲阶酚醛树脂 C： BLS-722 (昭和高分子公司)

甲阶酚醛树脂 D： BKS-2710C (昭和高分子公司)

甲阶酚醛树脂 E： CKM-912 (昭和高分子公司)

甲阶酚醛树脂 F： CKM-983 (昭和高分子公司)

甲阶酚醛树脂 G： BRE-174 (昭和高分子公司)

甲阶酚醛树脂 H： CRM0803 (昭和高分子公司)

甲阶酚醛树脂 I： BKS-355 (昭和高分子公司)



- 甲阶酚醛树脂 J: BKS-2750 (昭和高分子公司)
- 甲阶酚醛树脂 K: CKM-1282 (昭和高分子公司)
- 甲阶酚醛树脂 L: CKM-1634 (昭和高分子公司)
- 甲阶酚醛树脂 M: BRS-324 (昭和高分子公司)
- 甲阶酚醛树脂 N: BLS-3122 (昭和高分子公司)
- 甲阶酚醛树脂 O: PR-175 (住友酚醛塑料公司)
- 甲阶酚醛树脂 P: PR-23 (住友酚醛塑料公司)
- 甲阶酚醛树脂 Q: PR-50232 (住友酚醛塑料公司)
- 甲阶酚醛树脂 R: PR-14170 (住友酚醛塑料公司)
- 甲阶酚醛树脂 S: TD-773 (大日本油墨公司)
- 甲阶酚醛树脂 T: TD-2615 (大日本油墨公司)
- 甲阶酚醛树脂 U: TD-2266 (大日本油墨公司)
- 甲阶酚醛树脂 V: J-325 (大日本油墨公司)
- 甲阶酚醛树脂 W: GP-2600 (佐治亚-太平洋化学公司)
- 甲阶酚醛树脂 X: GP-2900 (佐治亚-太平洋化学公司)
- 甲阶酚醛树脂 Y: GP-2901 (佐治亚-太平洋化学公司)
- (阻燃性芳族树脂)
- 阻燃性芳族树脂 A: 酚醛清漆树脂 Y-50 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 B: 酚醛清漆树脂 Y-100 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 C: 酚醛清漆树脂 Y-1000 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 D: 酚醛清漆树脂 H (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 E: 酚醛清漆树脂 HP-150 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 F: 酚醛清漆树脂 HP-120 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 G: 酚醛清漆树脂 HP-100 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 H: 酚醛清漆树脂 HP-210 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 I: 酚醛清漆树脂 P-100 (弗笃公司)
- 阻燃性芳族树脂 J: 酚醛清漆树脂 CKM-1634 (昭和高分子公司)
- 阻燃性芳族树脂 K: 酚醛清漆树脂 CKM-1636 (昭和高分子公司)
- 阻燃性芳族树脂 L: 酚醛清漆树脂 CKM-1737 (昭和高分子公司)

阻燃性芳族树脂 M: 酚醛清漆树脂 CKM-1282 (昭和高分子公司)  
阻燃性芳族树脂 N: 酚醛清漆树脂 CKM-908 (昭和高分子公司)  
阻燃性芳族树脂 O: 酚醛清漆树脂 CRM-0909 (昭和高分子公司)  
阻燃性芳族树脂 P: 酚醛清漆树脂 CKM-2400 (昭和高分子公司)  
阻燃性芳族树脂 Q: 酚醛清漆树脂 CKM-2620 (昭和高分子公司)  
阻燃性芳族树脂 R: 酚醛清漆树脂 PR-12686R (住友酚醛塑料公司)  
阻燃性芳族树脂 S: 酚醛清漆树脂 PR-13349 (住友酚醛塑料公司)  
阻燃性芳族树脂 T: 酚醛清漆树脂 PR-50235A (住友酚醛塑料公司)  
阻燃性芳族树脂 U: 酚醛清漆树脂 PR-19900 (住友酚醛塑料公司)  
阻燃性芳族树脂 V: 酚醛清漆树脂 TD-2645 (大日本油墨公司)  
阻燃性芳族树脂 W: 酚醛清漆树脂 TD-1090 (大日本油墨公司)  
阻燃性芳族树脂 X: 酚醛清漆树脂 TD-2640 (大日本油墨公司)  
阻燃性芳族树脂 Y: 酚醛清漆树脂 TD-3130 (大日本油墨公司)

以上所有的阻燃性芳族树脂都通过了可燃性测试。例如,当聚酰亚胺膜上的甲阶酚醛树脂 A, 甲阶酚醛树脂 F, 甲阶酚醛树脂 O, 甲阶酚醛树脂 V, 甲阶酚醛树脂 W 在可燃性测试中燃烧的时候, 都不会烧到另一边。

(阻燃性填料)

阻燃性填料 A: 三聚氰胺聚磷酸盐 PHOSMEL-100 (日产化学工业公司(Nissan Kagaku Kogyo)), 基于磷原子的含量=15 重量%

阻燃性填料 B: 三聚氰胺聚磷酸盐 PHOSMEL-200 (日产化学工业公司), 基于磷原子的含量= 12 重量%

阻燃性填料 C: 磷酸铝 OP935 (克拉林恩特公司(Clariant)), 基于磷原子的含量= 23 重量%

阻燃性填料 D: 磷酸铝 OP930 (克拉林恩特公司), 基于磷原子的含量= 23 重量%

阻燃性填料 E: 三聚氰胺聚磷酸盐 Melapure\*200/70 (汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals)), 基于磷原子的含量= 13 重量%

阻燃性填料 F: 氢氧化铝 BF013S (日本轻金属公司(Nippon Light Metal)), 基于磷原子的含量= 0 重量%

(溶剂)

甲基乙基酮

#### 实施例 1

以除去任意溶剂的粘合剂组合物的总量为基准, 将 35 克作为树脂组分的 Vamac® MR (.杜邦公司), 17 克作为甲阶酚醛树脂的 PR-1440M (弗笃公司), 19 克作为阻燃性芳族树脂的 Y-50 (弗笃公司), 30 克作为阻燃性填料的 PHOSMEL-100(日产化学工业公司)和 100 克作为溶剂的甲基乙基酮一起加入 500 毫升的可拆式玻璃烧瓶中。物料在室温下剧烈搅拌 12 小时。搅拌之后, 所述物料在常压下进行过滤, 制得粘合剂组合物。所得的粘合剂组合物通过以下方式进行评价。

阻燃性: 根据 UL 标准 94 (VTM-0 评价为 OK)。

粘合性: 根据 JIS C6481 测量 90°剥离强度(铜箔)。

修边之后的粘合性: 使用用来评价粘合性的相同试件, 在烘箱中, 在 85°C 和 85RH% 的条件下处理 24 小时, 按照与上面评价粘合性相同的方式测定性能。

#### 实施例 2 至实施例 34, 以及比较例 1 至比较例 5

按照与实施例 1 相同的方式制备粘合剂树脂组合物, 并进行评价, 但是不同之处在于, 使用表 1 和表 2 所示的组分和用量。

如表 1 和表 2 所示, VTM-0 是阻燃性的基准, 使用 65 重量%的高弹体组分、5 重量%的甲阶酚醛树脂以及 30 重量%的阻燃性填料(比较例 1, 2, 3 和 5)无法满足该基准。当将 55 重量%的高弹体组分、5 重量%的甲阶酚醛树脂以及 40 重量%的高阻燃性填料混合起来以改进阻燃性的时候, 阻燃性合格, 但是粘合性低(比较例 4)。相反, 本发明的粘合剂组合物具有更佳的阻燃性和粘合性, 此外还不含卤素。

表 1

	实施 例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
高弹体组分 A	35					30	30	30	40	40	40	35					35	35		20
高弹体组分 B																			35	35
高弹体组分 C		35	35	35	35								35	35	35	35				
阻燃性芳族树脂 A	19																			
阻燃性芳族树脂 B		19																		
阻燃性芳族树脂 C			19																	
阻燃性芳族树脂 D				19								19								
阻燃性芳族树脂 E										20										
阻燃性芳族树脂 F					19			20												
阻燃性芳族树脂 G									20											
阻燃性芳族树脂 H							20			20										
阻燃性芳族树脂 I						20					20									
阻燃性芳族树脂 J													20							
阻燃性芳族树脂 K														20						
阻燃性芳族树脂 L															20					
阻燃性芳族树脂 M																20				
阻燃性芳族树脂 O																		19		
阻燃性芳族树脂 P																	19			
阻燃性芳族树脂 U																			20	
阻燃性芳族树脂 V																				20
甲阶酚醛树脂 A	17																			
甲阶酚醛树脂 B		17																		
甲阶酚醛树脂 C			17																	
甲阶酚醛树脂 D													15							



表 2

	实施例 21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	比较例 1	2	3	4	5
高弹性芳族树脂 N							20												
高弹性芳族树脂 O				20															
高弹性芳族树脂 Q						15													
高弹性芳族树脂 R										20									
高弹性芳族树脂 S											20								
高弹性芳族树脂 T												20							
高弹性芳族树脂 V								20											
高弹性芳族树脂 W	20								20										
高弹性芳族树脂 X		20																	
高弹性芳族树脂 Y			15																
甲阶段酚醛树脂 I					15								15						
甲阶段酚醛树脂 M						20													
甲阶段酚醛树脂 N			15																
甲阶段酚醛树脂 O										15									
甲阶段酚醛树脂 P											15								
甲阶段酚醛树脂 Q												15							
甲阶段酚醛树脂 T			20																
甲阶段酚醛树脂 U		15																	5
甲阶段酚醛树脂 V	15																		

