



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101309944 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 15

(21) 申请号 200680042451. 5	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2006. 12. 07	<i>C08G 18/08</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据	<i>C08G 18/69</i> (2006. 01)
355189/2005 2005. 12. 08 JP	<i>C08G 18/65</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日	<i>C08G 18/44</i> (2006. 01)
2008. 05. 14	<i>C09D 175/04</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据	<i>C08L 63/00</i> (2006. 01)
PCT/JP2006/324887 2006. 12. 07	(56) 对比文件
(87) PCT申请的公布数据	WO 2006123804 A1, 2006. 11. 23,
W02007/066816 EN 2007. 06. 14	EP 0542160 B1, 1995. 12. 27,
(73) 专利权人 昭和电工株式会社	WO 02094956 A1, 2002. 11. 28,
地址 日本东京都	CN 1392971 A, 2003. 01. 22,
(72) 发明人 内田博 东律子	WO 2006033439 A1, 2006. 03. 30,
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所	审查员 蔡林歆
11247	
代理人 林柏楠 于慧	

权利要求书 2 页 说明书 30 页

(54) 发明名称

热固性树脂组合物、热固性树脂组合物溶液、成膜材料及它们的固化产物

(57) 摘要

本发明公开了一种热固性树脂组合物,其包括:(A)含羧基的聚氨酯树脂,其通过使用如下组分作为原料反应制备:(a)聚异氰酸酯化合物,(b)多羟基化合物和(c)含羧基的二羟基化合物;(B)固化剂,其中所述多羟基化合物(b)是选自组(I)的多羟基化合物中的一种或多种以及选自组(II)的多羟基化合物中的一种或多种;组(I):聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚内酯多元醇,组(II):聚丁二烯多元醇、两端都具有羟基的聚硅氧烷、含有18-72个碳原子并且氧原子仅存在于羟基中的多羟基化合物。该热固性树脂组合物可以提供用于挠性电路板的保护性薄膜,该薄膜具有优异的长期电绝缘可靠性、挠性和低的固化收缩翘曲性以及特别低的粘性。

1. 一种热固性树脂组合物,其包含:

(A) 含羧基的氨基甲酸酯树脂,其通过使用如下组分作为原料反应制备:

(a) 聚异氰酸酯化合物,

(b) 多羟基化合物和

(c) 含羧基的二羟基化合物,

(B) 固化剂,

其中所述多羟基化合物 (b) 是选自组 (I) 的多羟基化合物中的一种或多种和选自组 (II) 的多羟基化合物中的一种或多种;

组 (I):聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇和聚酯多元醇,

组 (II):聚丁二烯多元醇、两端都具有羟基的聚硅氧烷、含有 18-72 个碳原子并且氧原子仅存在于羟基中的多羟基化合物,

其中组 (I) 和 (II) 的多羟基化合物的重量比组 (I)/组 (II) 为 1/50-50/1,

所述含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 具有 1,000-100,000 的数均分子量和 5-120mg KOH/g 的酸值,

所述含羧基的二羟基化合物选自 2,2 二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、N,N-双羟基乙基甘氨酸和 N,N-双羟基乙基丙氨酸中的至少一种,

其中除了异氰酸酯基团中的碳原子之外具有 6-30 个碳原子的脂环族化合物作为聚异氰酸酯化合物 (a),

固化剂 (B) 为环氧树脂。

2. 根据权利要求 1 的热固性树脂组合物,其中所述聚酯多元醇为聚内酯多元醇。

3. 根据权利要求 1 的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过另外使用 (d) 单羟基的化合物作为原料制备的。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过另外使用 (e) 单异氰酸酯化合物作为原料制备的。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中所述含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过使用组 (I) 的多羟基化合物作为原料制备的氨基甲酸酯树脂和使用组 (II) 的多羟基化合物作为原料制备的氨基甲酸酯树脂的混合物。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过具有异氰酸酯端基的一种氨基甲酸酯树脂与具有端羟基的另一种氨基甲酸酯树脂相互反应得到的嵌段氨基甲酸酯树脂,其中所述具有异氰酸酯端基的一种氨基甲酸酯树脂是通过使用组 (I) 或组 (II) 的多羟基化合物作为原料制备的,所述具有端羟基的另一种氨基甲酸酯树脂是通过使用组 (I) 和组 (II) 中另外一组的多羟基化合物制备的。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过使用组 (I) 或 (II) 的多羟基化合物开始反应,并且在多羟基化合物的羟基转化率变为 50%或更高之后,进一步使组 (I) 和组 (II) 中另外一组的多羟基化合物反应得到的。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过使用组 (I) 和 (II) 的多羟基化合物的混合物开始反应得到的。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中聚异氰酸酯化合物 (a)

是至少一种选自下组的化合物:1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基-异氰酸酯)、氢化的1,3-苯二甲撑二异氰酸酯和氢化的1,4-苯二甲撑二异氰酸酯。

10. 根据权利要求1-3中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的二羟基化合物(c)是2,2-二羟甲基丙酸和/或2,2-羟甲基丁酸。

11. 根据权利要求3所述的热固性树脂组合物,其中单羟基化合物(d)是至少一种选自下组的化合物:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。

12. 根据权利要求1-3中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)具有3,000-50,000的数均分子量,和10-70mgKOH/g的酸值。

13. 根据权利要求1-3中任一项所述的热固性树脂组合物,其中固化剂(B)是每个分子含有两个或多个环氧基团的环氧化合物。

14. 根据权利要求1-3中任一项所述的热固性树脂组合物,其中固化剂(B)是双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂或它们的氢化环氧树脂。

15. 根据权利要求1-3中任一项所述的热固性树脂组合物,其中固化剂(B)是脂环族环氧树脂。

16. 根据权利要求1-3中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)是在溶剂存在下制备的并且在溶剂蒸发和固化之后具有微观相分离结构。

17. 一种热固性树脂组合物溶液,其含有根据权利要求1-16中任一项所述的热固性树脂组合物和具有1100°C或更高的沸点并不含有碱性官能团的溶剂(c)。

18. 根据权利要求17的热固性树脂组合物溶液,其中所述溶剂(c)选自由如下物质组成的组:甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、异佛尔酮、二甘醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二甘醇乙基醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯和二甲基亚砷。

19. 根据权利要求17或18的热固性树脂组合物溶液,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)以30-80质量%的固体浓度被包含。

20. 一种成膜材料,其包含根据权利要求1-16中任一项所述的热固性树脂组合物或根据权利要求17-19中任一项所述的热固性树脂组合物溶液,以及无机和/或有机细颗粒(D)。

21. 一种成膜材料,其包含根据权利要求1-16中任一项所述的热固性树脂组合物或根据权利要求17-19中任一项所述的热固性树脂组合物溶液,以及消泡剂(E)。

22. 一种固化的产物,由根据权利要求1-16中任一项所述的热固性树脂组合物、根据权利要求17-19中任一项所述的热固性树脂组合物溶液或根据权利要求20或21的成膜材料形成。

热固性树脂组合物、热固性树脂组合物溶液、成膜材料及它们的固化产物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含含羧基的氨基甲酸酯树脂和固化剂的热固性树脂组合物。更特别地,本发明涉及热固性树脂组合物、罩面涂层剂和表面保护薄膜,它们适合应用于挠性电路板的罩面涂层,该罩面涂层尽管表面粘性不足仍具有较强的粘合强度、挠性、低翘曲性以及优异的长期电绝缘可靠性。

背景技术

[0002] 挠性印刷电路板的表面保护性薄膜例如是粘合剂粘结的聚酰亚胺薄膜,称之为面层薄膜,将其用与图案相配的模具钻充,并且网印上具有挠性的 UV 或热可固化的罩面涂层剂薄膜,其中后者特别在可加工性方面更加有利。已知该类可固化的罩面涂层树脂包括基于环氧树脂、丙烯酸树脂或它们的混合物的树脂组合物。这些组合物常常是基于通过引入丁二烯、硅氧烷、聚碳酸酯二醇或长链脂肪结构部分改性的树脂,由此挠性得以提高并防止了由于固化收缩或热收缩引起的翘曲,同时使得表面保护性薄膜固有的耐热性、耐化学性和电绝缘性能的降低最小化。

[0003] 随着近来电子设备的重量减少和小型化,挠性基材重量和厚度减少,因此对罩面涂层树脂组合物的挠性和固化收缩率更加明显地敏感。因此,可固化的罩面涂层树脂在挠性和由于固化收缩引起的翘曲方面不能满足要求。

[0004] JP-A-2004-137370(专利文献 1)公开了一种聚酰胺酰亚胺树脂,其通过反应如下制备:来自具有 6 个或更少碳原子的二醇的聚碳酸酯二醇与二异氰酸酯化合物制备两端都具有两个异氰酸酯基团的氨基甲酸酯的反应,和二异氰酸酯封端的氨基甲酸酯与偏苯三甲酸反应。该树脂的固化产物在电特性方面不具有令人满意的长期可靠性。

[0005] 另外,当树脂组合物热固化后的表面保后薄膜的厚度较大时,例如,该表面保护薄膜在 TAB(带状自动化粘合构装)应用中在卷绕抽出时粘附在带状基材上,或者在 LCD 驱动器的 ILB(内引脚接合)情况下粘附到薄膜的夹具上(clamper)。特别地,在对基材具有良好粘附性的热固性树脂的情况下,固化后粘性易残留。另一方面,如果使用对于基材或金属粘附性差的树脂组合物,该表面保护性薄膜易于从基材上剥落,或者该表面保护性薄膜长期的电绝缘性可靠性降低。

[0006] 专利文献 1:JP-A-2004-137370

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供热固性树脂组合物、热固性树脂组合物溶液和能够为挠性印刷电路板提供保护性薄膜的成膜材料(罩面涂层剂),该薄膜具有优异的长期电绝缘可靠性、挠性、低的固化收缩翘曲性和特别低的粘性。

[0008] 本发明人进行了深入的研究以解决上述问题,发现包含如下组分的热固性树脂组合物的固化薄膜具有低的粘性、对基材的良好粘附性以及优异的电绝缘长期可靠性;并完

成了本发明：

[0009] (A) 含羧基的氨基甲酸酯树脂,通过如下组分作为原料反应制备：

[0010] (a) 聚异氰酸酯化合物

[0011] (b) 多羟基化合物,其为选自组 (I) 的多羟基化合物中的一种或多种和选自组 (II) 的多羟基化合物中的一种或多种；

[0012] 组 (I) :聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚内酯多元醇；

[0013] 组 (II) :聚丁二烯多元醇、两端都具有羟基的聚硅氧烷、含有 18-72 个碳原子并且氧原子仅存在于羟基中的多羟基化合物,和

[0014] (c) 含羧基的二羟基化合物 ;和

[0015] (B) 固化剂。

[0016] 就是说,本发明涉及下面 [1]-[23]。

[0017] [1] 一种热固性树脂组合物,其包含：

[0018] (A) 含羧基的氨基甲酸酯树脂,其通过使用如下组分作为原料反应制备：

[0019] (a) 聚异氰酸酯化合物,

[0020] (b) 多羟基化合物和

[0021] (c) 含羧基的二羟基化合物,

[0022] (B) 固化剂,

[0023] 其中所述多羟基化合物 (b) 是选自组 (I) 的多羟基化合物中的一种或多种和选自组 (II) 的多羟基化合物中的一种或多种；

[0024] 组 (I) :聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚内酯多元醇,

[0025] 组 (II) :聚丁二烯多元醇、两端都具有羟基的聚硅氧烷、含有 18-72 个碳原子并且氧原子仅存在于羟基中的多羟基化合物。

[0026] [2] 根据 [1] 的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过另外使用 (d) 单羟基化合物作为原料制备的。

[0027] [3] 根据 [1] 或 [2] 的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过另外使用 (e) 单异氰酸酯化合物作为原料制备的。

[0028] [4] 根据 [1]-[3] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中该多羟基化合物 (b) 选自组 (I) 和 (II) 的多元醇化合物,重量比 (组 (I)/组 (II)) 为 1/50-50/1。

[0029] [5] 根据 [1]-[4] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过使用组 (I) 的多羟基化合物作为原料制备的氨基甲酸酯树脂和使用组 (II) 的多羟基化合物作为原料制备的氨基甲酸酯树脂的混合物。

[0030] 6 根据 [1]-[4] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过具有异氰酸酯端基的一种氨基甲酸酯树脂与具有端羟基的另一种氨基甲酸酯树脂相互反应得到的嵌段氨基甲酸酯树脂,其中所述具有异氰酸酯端基的一种氨基甲酸酯树脂是通过使用组 (I) 或组 (II) 的多羟基化合物作为原料制备的,所述具有端羟基的另一种氨基甲酸酯树脂是通过使用组 (I) 和组 (II) 中另外一组的多羟基化合物制备的。

[0031] [7] 根据 [1]-[4] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过使用组 (I) 或 (II) 的多羟基化合物开始反应,并且在多羟基化合物的羟基转化率变为 50% 或更高之后,进一步使组 (I) 和组 (II) 中另外一组的多羟基化合物反应得

到的。

[0032] [8] 根据 [1]-[4] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过使用组 (I) 和 (II) 多羟基化合物的混合物开始反应得到的。

[0033] [9] 根据 [1]-[8] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中聚异氰酸酯化合物 (a) 是至少一种选自下组的化合物:1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基-异氰酸酯)、氢化的1,3-苯二甲撑二异氰酸酯和氢化的1,4-苯二甲撑二异氰酸酯。

[0034] [10] 根据 [1]-[9] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的二羟基化合物 (c) 是2,2-二羟甲基丙酸和/或2,2-羟甲基丁酸。

[0035] [11] 根据 [2]-[10] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中单羟基化合物 (d) 是至少一种选自下组的化合物:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。

[0036] [12] 根据 [1]-[11] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 具有1,000-100,000的数均分子量,和5-120mg KOH/g的酸值。

[0037] [13] 根据 [1]-[12] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 具有3,000-50,000的数均分子量,和10-70mg KOH/g的酸值。

[0038] [14] 根据 [1]-[13] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中固化剂 (B) 是每个分子含有两个或多个环氧基团的环氧化合物。

[0039] [15] 根据 [1]-[14] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中固化剂 (B) 是双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂或它们的氢化环氧树脂。

[0040] [16] 根据 [1]-[14] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中固化剂 (B) 是脂环族环氧树脂。

[0041] [17] 根据 [1]-[16] 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是在溶剂存在下制备的并且在溶剂蒸发和固化之后具有微观相分离结构。

[0042] [18] 一种热固性树脂组合物溶液,其含有根据 [1]-[17] 中任一项所述的热固性树脂组合物和具有110°C或更高的沸点且不含有碱性官能团的溶剂 (c)。

[0043] [19] 根据 [18] 的热固性树脂组合物溶液,其中溶剂 (c) 选自如下物质组成的组:甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、异佛尔酮、二甘醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二甘醇乙基醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯和二甲基亚砷。

[0044] [20] 根据 [18] 或 [19] 的热固性树脂组合物溶液,其中含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 以30-80质量%的固体浓度被包含。

[0045] [21] 一种成膜材料,其包含根据 [1]-[17] 中任一项所述的热固性树脂组合物或根据 [18]-[20] 中任一项所述的热固性树脂组合物溶液,以及无机和/或有机细颗粒 (D)。

[0046] [22] 一种成膜材料,其包含根据 [1]-[17] 中任一项所述的热固性树脂组合物或根据 [18]-[20] 中任一项所述的热固性树脂组合物溶液,以及消泡剂 (E)。

[0047] [23] 一种固化的产物,由根据 [1]-[17] 中任一项所述的热固性树脂组合物、根据

[18]-[20] 中任一项所述的热固性树脂组合物溶液或根据 [21] 或 [22] 的成膜材料形成。

[0048] 本发明的热固性树脂组合物、热固性树脂组合物溶液和成膜材料（罩面涂层剂）可以提供用于挠性电路板的保护性薄膜，该薄膜具有优异的长期电绝缘可靠性、挠性、低的固化收缩翘曲性以及特别低的粘性。

[0049] 实施本发明的最佳方式

[0050] 下面对本发明的热固性树脂组合物、热固性树脂组合物溶液和成膜材料的细节进行详细描述。

[0051] [热固性树脂组合物]

[0052] 本发明的热固性树脂组合物包含：含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A)（下文中也称作“含羧基的氨基甲酸酯 (A)”或“含羧基的聚氨酯 (A)”）和固化剂 (B)。

[0053] 含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A)：

[0054] 本发明的含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 是通过使如下组分相互反应制备的：

[0055] (a) 聚异氰酸酯化合物，

[0056] (b) 多羟基化合物，

[0057] (c) 含羧基的二羟基化合物，

[0058] (d) 任选的单羟基化合物，和

[0059] (e) 任选的单异氰酸酯化合物。

[0060] 多羟基化合物 (b) 是选自组 (I) 的多羟基化合物中的一种或多种和选自组 (II) 的多羟基化合物中的一种或多种；

[0061] 组 (I)：聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚内酯多元醇；

[0062] 组 (II)：聚丁二烯多元醇、两端都具有羟基的聚硅氧烷、含有 18-72 个碳原子并且氧原子仅存在于羟基中的多羟基化合物。

[0063] (a) 聚异氰酸酯化合物

[0064] 具体而言，本发明中使用的聚异氰酸酯化合物 (a) 的实例包括 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,3- 三亚甲基二异氰酸酯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,9- 九亚甲基二异氰酸酯、1,10- 十亚甲基二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、2,2'- 二乙基醚二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'- 二异氰酸酯、(邻-、间- 或对-) 二甲苯二异氰酸酯、亚甲基双(4- 环己基异氰酸酯)、环己烷-1,3- 二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4- 二亚甲基二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、对- 苯撑二异氰酸酯、3,3'- 亚甲基联甲苯撑-4,4'- 二异氰酸酯、4,4'- 二苯基醚二异氰酸酯、四氯苯二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯和氢化的(1,3- 或 1,4-) 苯二甲撑二异氰酸酯。所述异氰酸酯可以单独使用或者两种或多种结合使用。

[0065] 作为聚异氰酸酯化合物 (a)，通常使用每个分子具有两个异氰酸酯基团的二异氰酸酯化合物。然而，除非本发明使用的含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 凝胶化，可以少量添加每个分子具有 3 个或更多个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯化合物，如三苯甲烷三异氰酸酯。

[0066] 当使用除了异氰酸酯基团 (NCO 基团) 中的碳原子之外具有 6-30 个碳原子的脂环族化合物作为聚异氰酸酯化合物 (a) 时，所得的本发明热固性树脂组合物的固化产物在高的温度和高的湿度下在电绝缘的长期可靠性方面是尤其优异的。

[0067] 优选地,脂环族化合物相对于聚异氰酸酯化合物(a)的总量(100%)以10mol%或更多,更优选20mol%或更多,进一步更优选30mol%或更多被包含在聚异氰酸酯化合物(a)中。

[0068] 这些脂环族化合物的实例包括1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、氢化的1,3-苯二甲撑二异氰酸酯、和氢化的1,4-苯二甲撑二异氰酸酯。

[0069] (b) 多羟基化合物:

[0070] 本发明中使用的多羟基化合物(b)具有250-50,000的数均分子量,这是在如下面描述的条件通过GPC测定的值,其中多羟基化合物(b)不包括下面描述的含羧基的二羟基化合物(c)。

[0071] 本发明中使用的多羟基化合物(b)可以分为下面两组:

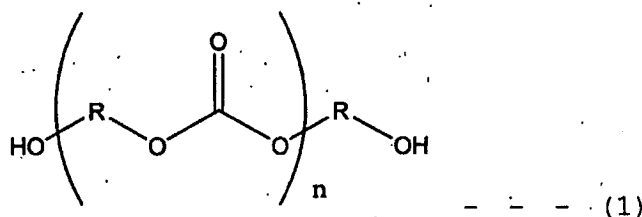
[0072] 组(I):聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚内酯多元醇,

[0073] 组(II):聚丁二烯多元醇、两端都具有羟基的聚硅氧烷、含有18-72个碳原子并且氧原子仅存在于羟基中的多羟基化合物。

[0074] <组(I)的多羟基化合物>

[0075] 所述聚碳酸酯多元醇可以通过含有4-18个碳原子的二醇作为原料与碳酸酯或光气反应得到。聚碳酸酯多元醇的化学结构可以,例如,通过下面的结构通式(I)表示:

[0076]



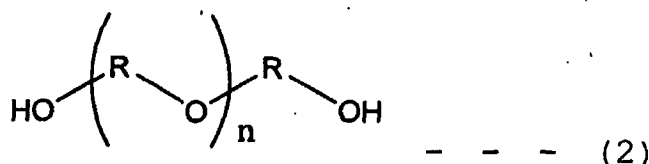
[0077] 其中R是通过从相应的二醇(HO-R-OH)上除去羟基得到的基团,n是正整数,优选为2-50。

[0078] 具体而言,结构通式(1)表示的聚碳酸酯多元醇可以通过使用如下化合物作为原料获得:1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,2-十四烷二醇等。

[0079] 该聚碳酸酯多元醇可以是在骨架中具有几种不同亚烷基的聚碳酸酯多元醇(共聚物聚碳酸酯多元醇),并且从防止含羧基的聚氨酯(A)结晶来说,使用共聚物聚碳酸酯多元醇常常是有利的。另外,考虑到在溶剂中的溶解性,优选使用同时具有支化结构并且在其端基具有羟基的聚碳酸酯多元醇。

[0080] 聚醚多元醇通过具有2-12个碳原子的二醇脱水缩合获得,或者通过具有2-12个碳原子的环氧烷、氧杂环丁烷或四氢呋喃化合物开环聚合获得。其结构可以例如由下面结构通式(2)表示:

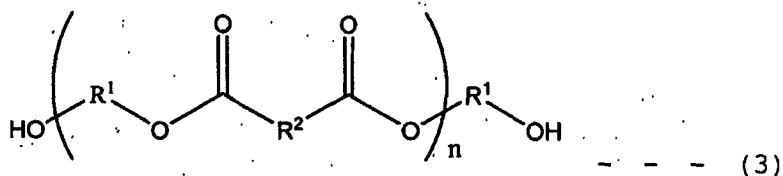
[0081]



[0082] 其中 R 是通过从相应的二醇 (HO-R-OH) 上除去羟基得到的基团, n 是正整数, 优选为 4-50。结构通式 (2) 表示的该类聚醚多元醇的实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚-1,2-丁二醇、聚丁二醇和聚-3-甲基丁二醇。可以使用其共聚物以提高聚醚多元醇的相容性和聚醚多元醇的疏水性。

[0083] 聚醚多元醇通过二羧酸和二醇脱水缩合得到, 或者通过二醇和二羧酸的低级醇酯相互酯交换反应得到。其结构可以例如通过下面结构通式 (3) 表示:

[0084]



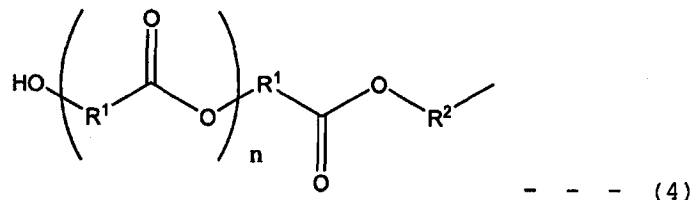
[0085] 其中 R¹ 是通过从相应的二醇 (HO-R¹-OH) 上除去羟基得到的基团, R² 是通过从相应的二羧酸 (HOCO-R²-COOH) 上除去两个羧基得到的基团, n 是正整数, 优选为 2-50。

[0086] 具体而言, 二醇 (HO-R¹-OH) 的实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-癸二醇或 1,2-十四烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、丁基乙基丙二醇、1,3-环己烷二甲醇、3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、二甘醇、三甘醇和二丙二醇。

[0087] 具体而言, 二羧酸 (HOCO-R²-COOH) 的实例包括琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、巴西基酸、1,4-环己烷二羧酸、六氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯菌酸、富马酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸和 2,6-萘二甲酸。

[0088] 聚内酯多元醇是通过内酯和二醇的开环聚合得到的, 或者通过二醇和羟基链烷酸缩合得到的。其结构可以例如通过下面结构通式 (4) 表示:

[0089]



[0090] 其中 R¹ 是通过从相应的羟基链烷酸 (HO-R¹-COOH) 上除去羟基和羧基得到的基团, R² 是通过从相应的二醇 (HO-R²-OH) 上除去羟基得到的基团, n 是正整数, 优选为 2-50。

[0091] 具体而言, 羟基链烷酸 (HO-R¹-COOH) 的实例包括 3-羟基丁酸、4-羟基戊酸和 5-羟基己酸 (ε-己内酯)。

[0092] 具体而言, 二醇 (HO-R²-OH) 的实例包括与如上所述相同的二醇。

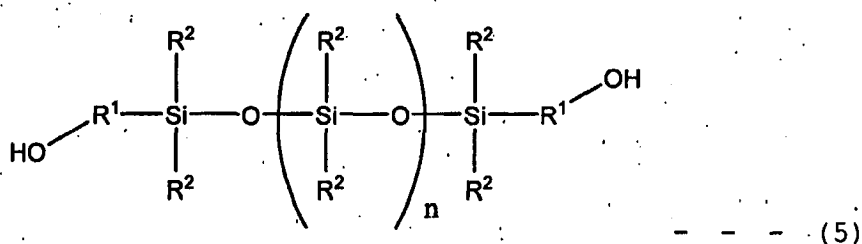
[0093] <组 (II) 的多羟基化合物>

[0094] 聚丁二烯多元醇是,例如通过丁二烯或异戊二烯阴离子聚合,接着在两端引入羟基,并且通过将所得聚合物的双键氢化得到的。

[0095] 聚丁二烯多元醇的实例包括具有 1,4- 重复单元作为主链的主要部分的羟基化聚丁二烯(例如, Poly bd R-45HT 和 Poly bd R-15HT, Idemitsu Kosan Co., Ltd. 生产), 羟基化和氢化的聚丁二烯(例如, Polytail H 和 Polytail HA, Mitsubishi Chemical Corp. 生产), 具有 1,2- 重复单元作为主链的主要部分的羟基化的聚丁二烯(例如, G-1000, G-2000 和 G-3000, Nippon Soda Co., Ltd. 生产), 羟基化和氢化的聚丁二烯(例如, GI-1000、GI-2000 和 GI-3000, 由 Nippon Soda Co., Ltd. 获得), 羟基化的聚异戊二烯(例如, Poly IP, Idemitsu Kosan Co., Ltd. 生产), 以及羟基化和氢化的聚异戊二烯(例如, Epol, Idemitsu Kosan Co., Ltd. 生产)。

[0096] 在两端都具有羟基的聚硅氧烷由,例如,下面结构通式 (5) 表示:

[0097]



[0098] 其中 R¹ 独立地是具有 2-50 个碳原子的脂肪族烃或芳族烃, 并且其可以具有醚基, 多个 R² 独立地是具有 1-12 个碳原子的脂肪族或芳族烃。

[0099] 两端均羟基化的聚硅氧烷的市购产品是,例如, " X-22-160AS, KF6001, KF6002, and KF-6003", Shin-Etsu Chemical Co., Ltd 生产。

[0100] 具有 18-72 个碳原子并且氧原子仅存在于羟基上的多羟基化合物除了羟基的氧原子之外没有氧原子。

[0101] 具有 18-72 个碳原子并且氧原子仅存在于羟基上的多羟基化合物的实例包括具有氢化的二聚酸骨架的二醇化合物, 作为其市购产品的例子包括由 Cognis Japan Ltd 可得 " Sovermol 908" 。

[0102] 关于组 (I) 和组 (II) 的多羟基化合物的共混方法, 用于合成含羧基的氨基甲酸酯 (A) 的方法的实例优选包括下面方法 1-4。

[0103] <方法 1>

[0104] 一种通过使用组 (I) 和组 (II) 的多羟基化合物的混合物开始反应合成含羧基的氨基甲酸酯 (A) 的方法。就是说, 方法 1 是通过使用组 (I) 和组 (II) 的多羟基化合物的混合物作为原料由合成含羧基的氨基甲酸酯的反应开始合成含羧基的氨基甲酸酯方法。

[0105] <方法 2>

[0106] 一种合成含羧基的氨基甲酸酯 (A) 的方法, 其通过使用组 (I) 或组 (II) 的多羟基化合物开始含羧基的氨基甲酸酯 (A) 的合成反应, 并在多羟基化合物的羟基转化率变为 50% 或更多之后, 进一步使组 (I) 和组 (II) 中另外一组的多羟基化合物反应。

[0107] 在首先使用的多羟基化合物的羟基的转化率变为 50% 或更高之后, 可以进一步添加该首先使用的多元醇用于反应。

[0108] 可以通过下面的方法确定羟基转化率变为 50% 或更高。

[0109] 就是说, 与羟基反应的异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团通过丁基胺方法定量, 这样羟基的转化率由异氰酸酯基团的反应程度进行计算。实际上, 该定量分析可以避免, 由于当在过量异氰酸酯存在下发生反应, 直到分子不再变化的时候, 羟基的转化率被认为是几乎 100%。

[0110] < 方法 3 >

[0111] 一种合成含羧基的氨基甲酸酯 (A) 的方法, 其通过具有端异氰酸酯基团的一种氨基甲酸酯树脂和另一种具有端羟基的氨基甲酸酯树脂相互反应进行, 其中所述具有异氰酸酯端基的一种氨基甲酸酯树脂是通过使用组 (I) 或组 (II) 的多羟基化合物制备的, 所述另一种具有端羟基的氨基甲酸酯树脂是通过使用组 (I) 和组 (II) 中另外一组的多羟基化合物制备的。

[0112] 就是说, 在方法 3 中, 一种聚氨酯是通过使用组 (I) 或组 (II) 的多羟基化合物合成的, 其摩尔比率满足二醇基团在该聚合物的端部被引入, 另一种聚氨酯是通过使用组 (I) 和组 (II) 中另外一组的多羟基化合物合成的, 其摩尔比率满足异氰酸酯基团在该聚合物的端部被引入, 将如此得到的两种聚氨酯前体混合并反应以完成氨基甲酸酯合成。

[0113] 因此, 得到了其中引入了两种氨基甲酸酯嵌段的嵌段共聚物氨基甲酸酯树脂。

[0114] 作为方法 3 的改变方案, 可以提及的是这样的方法: 其中一种具有端羟基的聚氨酯通过使用组 (I) 的多羟基化合物合成, 另一种具有端羟基的聚氨酯通过使用组 (II) 的多羟基化合物合成, 然后这两种聚氨酯前体的混合物与聚异氰酸酯化合物相互反应以完成氨基甲酸酯合成的方法; 和其中合成了两种具有异氰酸酯端基的聚氨酯, 并且这两种聚氨酯前体的混合物与多羟基化合物相互反应以完成氨基甲酸酯合成的可替代方法。

[0115] < 方法 4 >

[0116] 一种制备含羧基的氨基甲酸酯 (A) 的方法, 其通过将使用组 (I) 的多羟基化合物作为原料制备的氨基甲酸酯树脂 (称之为“氨基甲酸酯 I”) 和另一种通过使用组 (II) 的多羟基化合物制备的氨基甲酸酯树脂 (称之为“氨基甲酸酯 II”) 共混进行。

[0117] 在方法 4 中, 氨基甲酸酯 (I) 和 (II) 在下面描述的成膜材料中共混, 在共混之前它们之间没有发生反应。这两种氨基甲酸酯, (I) 和 (II), 在共混之后可以相互反应。

[0118] 氨基甲酸酯树脂 (I) 的固化产物具有对于基材 (Cu 线路板或聚酰亚胺薄膜) 更好的粘附性和更高的吸水性, 然而氨基甲酸酯树脂 (II) 的固化产物具有较差的对于基材的粘附性, 但是为挠性的并且吸水性较低。

[0119] 如果单独使用氨基甲酸酯树脂 (I) 或氨基甲酸酯树脂 (II) 的产物, 则每种树脂的缺点变得更加突出。例如, 在氨基甲酸酯树脂 (I) 的固化产物的情况下, 存在的问题是抗绝缘特性较差, 或者耐绝缘性较低, 即使不发生介电击穿。另外, 薄膜挠性也是问题。另一方面, 尽管作为单面涂层树脂绝缘持久性和挠性基本上具有令人满意的水平, 但是氨基甲酸酯树脂 (II) 的固化产物作为电路板的保护性薄膜由于对基材粘附性不足而具有不能令人满意的性能水平。

[0120] 在本发明中, 将这两种树脂, 氨基甲酸酯树脂 (I) 和 (II), 进行结合, 使得所得的固化产物具有的性能满足能够补偿每个问题。当含羧基的氨基甲酸酯树脂 (A) 的固化产物具有微观相分离结构时, 结合产生的作用变得最为突出。此外, 该固化产物由于微观相分离

结构具有特别的应力松弛特性和优异的对基材的粘附性并保持良好的耐热性。

[0121] 为了充分产生结合的作用,需要更加费事的步骤以合成含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)。所得的该含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)的固化产物的结构通过使用方法1往往是均匀的,然而通过使用方法4往往造成宏观相分离。此外,通过方法2和方法3以此顺序更容易得到固化产物的微观相分离结构。

[0122] 也可以通过改变溶剂的干燥条件或固化条件将相结构控制到一定程度。在方法4的情况下,该相结构可以通过氨基甲酸酯树脂I和II的共混方法而改变。特别有效的方法是通过使用强有力的共混机器如均化机将每种氨基甲酸酯树脂分散。即使形成宏观相分离或均相结构,也可望有一定水平的效果。因此,推荐从上述方法中选择最佳途径用于效果和时间的最好平衡。

[0123] 在方法2-4的情况下,对于相分离结构的控制,在使用一组多羟基化合物合成氨基甲酸酯树脂的过程中部分地使用其他组的多羟基化合物也是有效的。以所得固化产物的特性不受损害的范围使用具有小于300的分子量的二醇化合物也可以是有效的。

[0124] 具体而言,该类低分子量二醇化合物的实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,2-十四烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、丁基乙基丙二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、二甘醇、三甘醇和二丙二醇。

[0125] 在含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)的制备中,当要突出的是含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)的粘附性时,增加组(I)的多羟基化合物的共混比率是有效的,或者当要突出的是含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)的挠性时,增加组(II)的多羟基化合物的共混比率是有效的。因此,尽管很难说哪种多羟基化合物应当过量,但组(I)和组(II)的共混比率(组(I)/组(II))优选为1/50-50/1,更优选为1/25-25/1。如果共混比率超出这些范围,结合的效果往往变差。

[0126] (c) 含羧基的二羟基化合物

[0127] 具体而言,本发明中使用的含羧基的二羟基化合物(c)的实例包括2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、N,N-双羟基乙基甘氨酸和N,N-双羟基乙基丙氨酸。其中鉴于溶剂的溶解性,2,2-二羟甲基丙酸和2,2-二羟甲基丁酸是特别优选的。含羧基的二羟基化合物(c)可以单独使用或者两种或多种结合使用。

[0128] (d) 单羟基化合物, (e) 单异氰酸酯化合物

[0129] 本发明中使用的含羧基的氨基甲酸酯树脂(A)可以仅由(a)、(b)和(c)三种组分合成。为了给予氨基甲酸酯自由基或阳离子可聚合性,或者消除聚氨酯端部异氰酸酯残基或羟基残基的影响,在反应中可以添加单羟基化合物(d)和/或单异氰酸酯化合物(e)。

[0130] 用于给予本发明中使用的聚氨酯自由基或阳离子可聚合性的单羟基化合物(d)的实例包括具有自由基可聚合双键的化合物,如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯,环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、己内酯或上述(甲基)丙烯酸酯的氧化烯加成物、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇和烯丙氧基乙醇;和具有羧酸的化合物,如乙醇酸和羟基戊酸。

[0131] 单羟基化合物可以单独使用或者两种或多种结合使用。其中, (甲基) 丙烯酸 2- 羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸羟基丁酯、烯丙醇、乙醇酸和羟基戊酸是优选的, 并且 (甲基) 丙烯酸 2- 羟基乙酯是更加优选的。

[0132] 用于消除本发明中使用的聚氨酯端部的异氰酸酯残基的影响的单羟基化合物 (d) 的实例包括上述单羟基化合物、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇和辛醇。

[0133] 单异氰酸酯化合物 (e) 的实例包括具有自由基双键的化合物如 (甲基) 丙烯酰基氧基乙基异氰酸酯; 二异氰酸酯化合物与 (甲基) 丙烯酸 2- 羟基乙酯的单加成物、(甲基) 丙烯酸羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸羟基丁酯、环己烷二甲醇单 (甲基) 丙烯酸酯、己内酯或氧化烯与上述 (甲基) 丙烯酸酯的加成物、甘油二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基二 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇戊 (甲基) 丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、烯丙醇或烯丙氧基乙醇。

[0134] 用于消除端羟基残基影响的单异氰酸酯羟基化合物的实例包括异氰酸苯酯、异氰酸己酯、和异氰酸十二烷基酯。

[0135] < 含羧基的聚氨酯 (A) >

[0136] 本发明中使用的含羧基的氨基甲酸酯 (A) 优选具有 1,000-100,000, 更优选为 3,000-50,000 的数均分子量, 其中该分子量是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 确定的、以聚苯乙烯表示的值。当分子量小于 1,000 时, 固化产物的伸长率、挠性和强度可能太差。另一方面, 当分子量大于 100,000 时, 聚氨酯在溶剂中的溶解性可能较差, 并且溶液 (即使溶解了) 的粘度可能太高, 使得应用受到限制。

[0137] 在本说明书中, 除非另外声明, GPC 的测量条件如下:

[0138] 色谱仪: HPLC 单元 HSS-2000, JASCO Corporation 制造

[0139] 柱: Shodex 柱 LF-804

[0140] 洗脱液: 四氢呋喃

[0141] 流动速率: 1.0 mL/分钟

[0142] 检测器: RI-2031 Plus, JASCO Corporation 制造

[0143] 温度: 40.0°C

[0144] 样品尺寸: 100 μ l, 置于样品圈中

[0145] 样品浓度: 大约 0.1 wt%

[0146] 该含羧基的氨基甲酸酯 (A) 优选具有 5-120 mg KOH/g, 更优选为 10-70 mg KOH/g 的酸值。当酸值小于 5 mg KOH/g, 与其他可固化树脂如环氧树脂的反应性可能降低, 并且耐热性常常可能恶化。当酸值超过 120 mg KOH/g, 所得的固化薄膜可能太硬且脆。

[0147] 在此说明书中, 酸值根据下面的方法测量:

[0148] 使用精密天平在 100 ml 的锥形烧瓶中重称重大约 0.2 g 样品, 通过添加 10 ml 乙醇/甲苯混合溶剂 (以重量计 1/2) 将样品溶解。向烧瓶重加入 1-3 滴酚酞/乙醇溶液作为指示剂, 并将该混合物充分搅拌至均匀。将该混合物用 0.1 N 氢氧化钾/乙醇溶液滴定, 当指示剂轻微变红 30 秒时得到中和的终点。将结果代入下面的方程以计算树脂的酸值。

[0149] 酸值 (mgKOH/g) = $[B \times f \times 5.611] / S$,

[0150] 其中:

[0151] B :0.05N 氢氧化钾 / 乙醇溶液的消耗数 (ml)

[0152] f :0.05N 氢氧化钾 / 乙醇溶液的系数

[0153] S :样品的量 (g)

[0154] 当不同类型的组 (I) 和 (II) 的多羟基化合物如在方法 3 或 4 的情况下单独反应时,在含羧基的聚氨酯 (A) 的制备过程中获得的两种氨基甲酸酯树脂前体的酸值或分子量可以不相同,但可以在上述范围内变化。

[0155] 在根据方法 3 制备嵌段聚合物型含羧基聚氨酯 (A) 的情况下,该含羧基的聚氨酯 (A) 的酸值应当在与如上所述相同的范围内,但是该两种氨基甲酸酯树脂前体 (异氰酸酯封端的氨基甲酸酯和羟基封端的氨基甲酸酯) 中的一种的酸值可以小于 5mg KOH/g 或大于 120mg KOH/g。

[0156] 本发明中使用的含羧基的氨基甲酸酯 (A) 可以通过在不存在或存在已知的氨基甲酸酯化催化剂如二月桂酸二丁基锡的条件下,在适当的有机溶剂中,使聚异氰酸酯化合物 (a)、多羟基化合物 (b)、二羟基化合物 (c)、任选的单羟基化合物 (d) 和任选的单异氰酸酯化合物 (e) 反应来合成。当实际使用固化的薄膜时,没有催化剂的反应产生更高的性能。

[0157] 有机溶剂与异氰酸酯具有低的反应性。理想的溶剂不含碱性官能团如胺并且具有不低于 110°C,优选不低于 200°C 的沸点。该类溶剂的实例包括甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、环己烷、异佛尔酮、二甘醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二甘醇乙基醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯,乙酸异戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、氯仿和二氯甲烷。

[0158] 其中,鉴于含羧基的聚氨酯 (A) 在其中显示低的溶解性的有机溶剂不是优选的并且聚氨酯在其中其用作油墨材料的电子材料中具有应用,丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二甘醇乙基醚乙酸酯、 γ -丁内酯等是优选的。

[0159] 对于材料的添加顺序没有特别限制。通常,首先加入多羟基化合物 (b) 和二羟基化合物 (c) 并将其溶解于溶剂中,在 20-150°C,更优选在 60-120°C 下滴加聚异氰酸酯化合物 (a),并且在 30-160°C,更优选 50-130°C 下使这些化合物一起反应。

[0160] 根据聚氨酯的目标分子量和酸值对材料的摩尔比进行控制。当将单羟基化合物 (d) 引入聚氨酯时,需要以相对于多羟基化合物 (b) 和含羧基的二羟基化合物 (c) 过量使用聚异氰酸酯化合物 (a) (使得异氰酸酯基相对于总的羟基过量) 从而将聚氨酯分子用异氰酸酯基封端。

[0161] 具体而言,聚异氰酸酯化合物 (a) : (多羟基化合物 (b) + 含羧基的二羟基化合物 (c)) 的摩尔比为 0.5-1.5 : 1,优选为 0.8-1.2 : 1。

[0162] 另外,多羟基化合物 (b) : 含羧基的二羟基化合物 (c) 的摩尔比为 1 : 0.1-30,优选为 1 : 0.3-10。

[0163] 当使用单羟基化合物 (d) 时,优选聚异氰酸酯化合物 (a) 的摩尔数相对于多羟基化合物 (b) 和含羧基的二羟基化合物 (c) 过量,并且单羟基化合物 (d) 的摩尔量为 0.5-1.5 倍,优选为 0.8-1.2 倍于过量的 NCO 基团摩尔数。

[0164] 当使用聚异氰酸酯化合物 (e) 时,优选多羟基化合物 (b) 和含羧基的二羟基化合

物 (c) 的摩尔数相对于聚异氰酸酯化合物 (a) 过量, 并且单异氰酸酯化合物 (e) 的摩尔数为 0.5-1.5 倍, 优选为 0.8-1.2 倍于过量的羟基摩尔数。

[0165] 为了将单羟基化合物 (d) 引入聚氨酯, 在 20-150°C 下, 更优选在 70-120°C 下将该单羟基化合物 (d) 滴加到聚氨酯溶液中, 此时多羟基化合物 (b) 和含羧基的二羟基化合物 (c) 与聚异氰酸酯化合物 (a) 的反应已经基本上被终止, 其中残留在聚氨酯两端的异氰酸酯基团与单羟基化合物 (d) 反应; 之后保持温度恒定以允许反应完成。

[0166] 为了将异氰酸酯化合物 (e) 引入聚氨酯, 在 20-150°C 下, 更优选在 50-120°C 下将该单异氰酸酯化合物 (e) 滴加到聚氨酯溶液中, 此时多羟基化合物 (b) 和含羧基的二羟基化合物 (c) 与聚异氰酸酯化合物 (a) 的反应已经基本上被终止, 其中残留在聚氨酯两端的羟基与单异氰酸酯化合物 (e) 反应; 之后保持温度恒定以允许反应完成。

[0167] (B) 固化剂:

[0168] 固化剂 (B) 使得含羧基的聚氨酯 (A) 固化, 并优选是环氧树脂。

[0169] 该类环氧树脂的实例包括双份 A 环氧树脂、氢化的双酚 A 环氧树脂、溴化的双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、酚醛清漆环氧树脂、苯酚基酚醛清漆环氧树脂、甲酚基酚醛清漆环氧树脂、脂环族环氧树脂、N- 缩水甘油基环氧树脂、含双酚 A 的酚醛清漆基环氧树脂、螯合型环氧树脂、乙二醛环氧树脂、含氨基的环氧树脂、橡胶改性的环氧树脂、二环戊二烯酚醛环氧树脂、硅氧烷改性的环氧树脂、 ϵ -己内酯改性的环氧树脂等, 其是每个分子具有两个或多个环氧基团的环氧化合物。

[0170] 为了赋予阻燃性, 可以使用结构中被引入了卤素原子如氯和溴, 或磷原子等的环氧化合物。另外, 也可以使用双酚 S 环氧树脂、二缩水甘油基邻苯二甲酸酯环氧树脂、杂环环氧树脂、联二甲苯酚环氧树脂、双酚环氧树脂、四缩水甘油基二甲苯酰基乙烷树脂等。

[0171] 作为环氧树脂, 优选使用每个分子具有两个或多个环氧基团的环氧化合物但是可以同时使用每个分子仅仅具有一个环氧基团的环氧化合物。

[0172] [热固性树脂组合物溶液]

[0173] 本发明的热固性树脂组合物溶液包含热固性树脂组合物和溶剂 (C)。

[0174] (C) 溶剂:

[0175] 在本发明中, 优选使用溶剂 (C)。本发明的热固性树脂组合物优选处于溶解于溶剂 (C) 中的状态, 更优选处于溶解于与用于合成含羧基的聚氨酯树脂 (A) 相同的溶剂中。

[0176] 其原因在于如果本发明的热固性树脂组合物在没有溶剂下获得, 难以将含羧基的聚氨酯 (A) 均匀地分散到组合物中。

[0177] 另一个原因在于如果溶剂 (C) 是与用于合成含羧基的聚氨酯 (A) 相同的溶剂, 由于不需要预溶解含羧基的聚氨酯 (A) 的步骤, 使得其是成本有效的, 所以其是优选的。

[0178] 只要含羧基的聚氨酯 (A) 可以被溶解, 可以没有限制地使用任何溶剂作为溶剂 (C)。溶剂 (C) 具有优选为 30°C -400°C, 更优选为 110°C -300°C 的沸点。

[0179] 另外, 优选溶剂 (C) 具有不低于 110°C 的沸点并且没有碱性官能团。

[0180] 溶剂 (C) 的实例包括甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、环己烷、异佛尔酮、二甘醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、卡比醇乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二甘醇乙基醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、环

己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、氯仿和二氯甲烷。

[0181] 当使用溶剂 (C) 时,含羧基的聚氨酯 (A) 的浓度 (固含量) 优选为 10-90wt%,更优选为 30-80wt%。

[0182] [成膜材料]

[0183] 本发明的成膜材料包含热固性树脂组合物或热固性树脂组合物溶液和无机和/或有机细颗粒 (D) 或消泡剂 (E)。

[0184] 无机和/或有机细颗粒 (D) 可以是常规的材料。其用量根据含羧基的聚氨酯 (A) 变化,基于树脂组合物的总量为 5-40wt%。

[0185] 该有机细颗粒 (有机填料) 的实例包括环氧树脂粉末、蜜胺树脂粉末、脲树脂粉末、胍胺树脂粉末、聚酯树脂粉末和硅氧烷粉末。该无机细颗粒 (无机填料) 的实例包括二氧化硅、氧化铝、氧化钛、硫酸钡、滑石、碳酸钙、玻璃粉末和石英粉末。

[0186] 消泡剂 (E) 可以是硅氧烷消泡剂或非硅氧烷消泡剂,并且尤其可以在丝网印刷中在考虑气泡捕获或释放性能的情况下使用。这些消泡剂可以多种结合使用。对于其用量或比率没有特别限制,可以在丝网印刷中考虑气泡捕获或释放性能而进行变化。

[0187] 硅氧烷消泡剂的优选实例包括 KS-602A、KS-66、KS-603、KS-608 和 FA-600 (商品名, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 和 BYK-A530 (商品名, BYK Chemie 日本制造)。非硅氧烷消泡剂的优选实例包括 BYK-051、BYK-052、BYK-053、BYK-055、BYK-057、BYK-354 和 BYK-355 (商品名, BYK Chemie 日本 KK 制造)。对于这些消泡剂的用量或比率没有特别限制。

[0188] 本发明的热固性树脂组合物、热固性树脂组合物溶液或成膜材料可以进一步含有固化促进剂。

[0189] 该固化促进剂的实例包括已知的固化剂和固化促进剂,例如:

[0190] 咪唑衍生物如 CUREZOL 系列 2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ 和 2P4BHZ, SHIKOKUCHEMICALS CORPORATION 制造;

[0191] 胍胺类如乙酰胍胺和苯并胍胺;

[0192] 多胺如二氨基二苯基甲烷、间-苯二胺、间-甲苯二胺、二氨基二苯基砷、双氰酰胺、脲、脲衍生物、蜜胺和多元酰肼;

[0193] 有机酸盐和/或其环氧加成物;

[0194] 三氟化硼的胺络合物;

[0195] 三嗪衍生物如乙基二氨基-S-三嗪、2,4-二氨基-S-三嗪和 2,4-二氨基-6-二甲苯基-S-三嗪;

[0196] 胺类如三甲基胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛基胺、N-苄基二甲基胺、吡啶、N-甲基吗啉、六(N-甲基)蜜胺(hexa(n-methyl)melamine)、2,4,6-三(二甲基氨基苯酚)、四甲基胍和间-氨基苯酚;

[0197] 多酚如聚乙烯基苯酚、聚乙烯基溴化苯酚、苯酚酚醛清漆树脂和烷基苯酚酚醛清漆树脂;

- [0198] 有机磷如三丁基磷、三苯基磷和三-2-氰基乙基磷；
- [0199] 磷盐如三-正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化磷和十六烷基三丁基氯化磷；
- [0200] 季铵盐如苄基三甲基氯化铵和苄基三丁基氯化铵；
- [0201] 上述多元酸的酸酐；
- [0202] 光致-阳离子聚合催化剂如二苯基碘鎓四氟硼酸盐、三苯基硫六氟锑酸盐、2,4,6-三苯基硫代吡啶鎓(pyrylium)六氟磷酸盐、Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造的 IRGACURE 261 和 Asahi Denka Co., Ltd. 制造的 Optomer SP-170；
- [0203] 苯乙烯-马来酸酐树脂；和
- [0204] 异氰酸苯酯与二甲胺的等摩尔反应产物,以及二甲胺与有机聚异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的等摩尔反应产物。
- [0205] 本发明的热固性树脂组合物、热固性树脂组合物溶液、或成膜材料可以进一步含有其他常规的添加剂,例如,纤维增强材料如玻璃纤维、碳纤维、或氮化硼纤维；着色剂如氧化钛、氧化锌、碳黑、黑锑粉、有机颜料或有机染料；抗氧化剂如位阻酚基化合物、磷化合物,或位阻胺基化合物；UV 吸收剂如苯并噻唑或二苯甲酮。
- [0206] 另外,根据应用可以添加和混合粘度改进剂、阻燃剂、抗菌剂、抗霉菌剂、抗老化剂、抗静电剂、增塑剂、润滑剂、发泡剂等。
- [0207] 可以通过使用混合机器如分散机、捏合机、带有三个辊的轧制机、珠磨机或均化机将每种组分溶解或分散。
- [0208] [热固性树脂组合物的固化方法]
- [0209] 本发明的热固性树脂组合物可以根据这样的固化程序固化:其中将含羧基的聚氨酯(A)任选地与溶剂(C)、无机和/或有机细颗粒(D)、消泡剂(E)、固化促进剂等一起共混和捏合,将固化剂(B)添加到该共混物中以制备组合物(下文称作“成膜材料”或“罩面涂层剂”),然后通过如丝网印刷的方法将该组合物涂布到基材上,接着干燥和加热。通过如上所述的固化方法在基材上可以获得表面保护。
- [0210] 根据上述方法可由本发明的热固性树脂组合物,热固性树脂组合物溶液或成膜材料得到的本发明的固化产物具有优异的高温粘性、对基材的粘附性、低的翘曲性、挠性、耐镀性、耐焊热性和长期电绝缘可靠性等性能。

实施例

[0211] 本发明将通过下面的实施例进行说明,但是应当理解本发明无论如何并不局限于这些实施例。

[0212] <根据上述方法 1 制备含羧基的聚氨酯>

[0213] 合成实施例 1-1

[0214] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 660.6g C-1015N(KURARAY CO., LTD. 制造,聚碳酸酯二醇,原料二醇的摩尔比:1,9-壬二醇:2-甲基-1,8-辛二醇=15:85;Mw=964)作为组 I 的多羟基化合物,73.39g G-1000(Nippon Soda Co., Ltd. 制造,两端都具有羟基的 1,2-聚丁二烯, Mw=1548)作为组 II 的多羟基化合物,138.4g 含羧基的二羟基化合物 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co., Ltd. 制造)和作

为溶剂的 1303g 二甘醇乙基醚乙酸酯 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造)。将 2, 2- 二羟甲基丁酸在 90℃ 下溶解。

[0215] 将反应液体冷却到 70℃, 并通过滴液漏斗历经 30 分钟滴加 437.3g 聚异氰酸酯 DESMODUR W (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 制造)。滴加完成后, 使反应在 80℃ 下进行 1 小时, 在 100℃ 下进行 1 小时, 和在 120℃ 下进行 2 小时。当通过 IR 光谱确定异氰酸酯基本消失时, 滴加 5g 异丁醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造) 并将反应在 120℃ 下进行 1.5 小时。

[0216] 所得含羧基的聚氨酯具有 13,800 的数均分子量并且固体的酸值为 40.2mgKOH/g。

[0217] 合成实施例 1-2-1-12

[0218] 以与合成实施例 1-1 相同的方式合成其他含羧基的聚氨酯, 不同之处在于组成和共混比如表 1 所示。所得聚氨酯的性能示于表 1 中。

[0219] < 根据上述方法 2 合成含羧基的聚氨酯 >

[0220] 合成实施例 2-1

[0221] 将 2, 2- 二羟甲基丁酸在 90℃ 下溶解。

[0222] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 73.39g G-1000 (Nippon Soda Co., Ltd. 制造, 两端都具有羟基的 1, 2- 聚丁二烯, $M_w = 1548$) 作为组 II 的多羟基化合物, 38.4g 含羧基的二羟基化合物 2, 2- 二羟甲基丁酸 (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd. 制造) 和作为溶剂的 1000g 二甘醇乙基醚乙酸酯 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造)。将 2, 2- 二羟甲基丁酸在 90℃ 下溶解。

[0223] 将反应液体冷却到 70℃, 并通过滴液漏斗历经 30 分钟滴加 437.3g 聚异氰酸酯 DESMODUR W (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 制造)。滴加完成后, 使反应在 80℃ 下进行 1 小时, 在 100℃ 下进行 2 小时。

[0224] 当通过 GPC 确定产物的分子量几乎不显示变化的时候, 将反应温度降低到 70℃, 然后通过固体漏斗加入 100g 2, 2- 二羟甲基丁酸 (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.)。接着, 30 分钟后, 滴加进作为组 I 的多羟基化合物的 660.6g C-1015N (KURARAY CO., LTD 制造, 聚碳酸酯二醇, 原料二醇化合物的摩尔比: 1, 9- 壬二醇: 2- 甲基-1, 8- 辛二醇 = 15 : 85, $M_w = 964$) 溶解于 303g 二甘醇乙基醚乙酸酯 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造) 中的溶液然后, 升高温度, 使反应在 100℃ 下进行 1 小时, 在 120℃ 下进行 3 小时当确定异氰酸酯基本消失时, 滴加 5g 异丁醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造) 并使反应在 120℃ 下进行 1.5 小时。

[0225] 获得的含羧基的聚氨酯具有的数均分子量为 16,800 和固体酸值为 38.4mgKOH/g。

[0226] 合成实施例 2-2

[0227] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 55.2g KF-6001 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造, 两端都具有羟基的聚硅氧烷, $M_w = 1840$) 作为组 II 的多元醇化合物, 51.1g 含羧基的二羟基化合物 2, 2- 二羟甲基丁酸 (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd. 制造) 和作为溶剂的 421.2g γ - 丁内酯 (Mitsubishi Chemical Corporation 制造)。将 2, 2- 二羟甲基丁酸 100℃ 下溶解。将反应液体冷却到 90℃, 并通过滴液漏斗历经 5 分钟滴加 317.3g 聚异氰酸酯 DESMODULE-W (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 制造)。滴加完成后, 使反应在 110℃ 下进行 2 小时。

[0228] 当通过 GPC 确定产物的分子量几乎不显示变化的时候,将反应温度降低到 90℃,然后通过滴液漏斗滴加入 51.1g 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co.Ltd. 制造)和作为组 I 的多羟基化合物的 472.8g C-1090,(KURARAY CO.,LTD. 制造,聚碳酸酯二醇,原料二醇化合物的摩尔比:1,6-己二醇:3-甲基-1,5-戊二醇=10:90,Mw=992)溶解于 544g γ -丁内酯(Mitsubishi Chemical Co.,Ltd. 制造)中的溶液。然后,升高温度,使反应在 110℃下进行 4 小时。当确定异氰酸酯基本消失时,滴加 5g 异丁醇(Wako Pure Chemical Industries,Ltd. 制造)并使得反应在 120℃下进一步进行 1.5 小时。

[0229] 获得的含羧基的聚氨酯具有的数均分子量为 8,000 和固体酸值为 39.8mgKOH/g。

[0230] 合成实施例 2-3

[0231] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 307.8g G-1000(Nippon Soda Co.,Ltd. 制造,两端都具有羟基的 1,2-聚丁二烯,Mw=1548)作为组 II 的多羟基化合物,51.9g 含羧基的二羟基化合物 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co.,Ltd. 制造)和作为溶剂的 1089g 二甘醇乙基醚乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES,LTD. 制造)。将 2,2-二羟甲基丁酸在 100℃下溶解。

[0232] 将反应温度降低到 90℃,通过滴液漏斗历经 5 分钟滴加 335.7g of 聚异氰酸酯 DESMODULE-W(Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd. 制造)。滴加完成后,使反应在 110℃下进行 2 小时。

[0233] 当通过 GPC 确定产物的分子量几乎不显示变化的时候,将反应温度降低到 90℃,然后加入 62.1g 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co.,Ltd. 制造)和 311.0g PTMG-1000(Mitsubishi Chemical Corporation 制造,聚醚多元醇:聚丁二醇,Mw=1014)作为组 I 的多羟基化合物。然后,升高温度,并使反应在 110℃下进行 4 小时。当确定异氰酸酯基本消失时,滴加 5g 异丁醇(Wako Pure Chemical Industries,Ltd. 的产品),然后使反应在 120℃下进一步进行 1.5 小时。

[0234] 获得的含羧基的聚氨酯具有的数均分子量为 12,000 和固体酸值为 39.9mgKOH/g。

[0235] <根据上述方法 3 制备含羧基的聚氨酯>

[0236] [具有异氰酸酯端基的聚氨酯的合成]

[0237] 合成实施例 3-1-1

[0238] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 683.8g C-1090(KURARAY CO.,LTD. 制造,聚碳酸酯二醇,原料二醇化合物的摩尔比:1,6-己二醇:3-甲基-1,5-戊二醇=10:90,Mw=992)作为组 I 的多羟基化合物,132.5g 含羧基的二羟基化合物 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co.,Ltd. 制造)和作为溶剂的 1254g 二甘醇乙基醚乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES,LTD. 的产品)。将 2,2-二羟甲基丁酸在 90℃下溶解。

[0239] 将反应液体冷却到 70℃,并通过滴液漏斗历经 30 分钟滴加 437.3g 聚异氰酸酯 DESMODULE-W(Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd. 制造)。滴加完成后,使反应在 80℃下进行 1 小时,在 100℃下进行 1 小时,和进一步在 110℃下进行 2 小时。取出反应溶液。由使用的摩尔比计算 1g 所得的聚氨酯中残余的异氰酸酯基团的量为 0.133mmol/g。

[0240] 合成实施例 3-1-2 至 3-1-5

[0241] 以与实施例 3-1-1 相同的方式合成端部具有异氰酸酯基的其他的聚氨酯,不同之

处在于组成和共混比率如表 2 所示。表 2 还显示了所得两端均具有异氰酸酯基的聚氨酯的性能。

[0242] (两端均具有异氰酸酯基的聚氨酯的合成)

[0243] 合成实施例 3-2-1

[0244] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 721.7g G-1000(Nippon Soda Co.,Ltd. 制造,两端都具有羟基的 1,2-聚丁二烯 $M_w = 1548$) 作为组 II 的多羟基化合物、116.1g 含羧基的二羟基化合物 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co.,Ltd.) 和作为溶剂的 1100g 二甘醇乙基醚乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.)。将 2,2-二羟甲基丁酸在 90℃ 下溶解。

[0245] 将反应液体冷却到 70℃,并通过滴液漏斗历经 30 分钟滴加 262.4g 聚异氰酸酯 DESMODULE-W(Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd. 制造)。滴加完成后,使反应在 80℃ 下进行 1 小时,在 100℃ 下进行 1 小时,和在 110℃ 下进行 2 小时。取出反应溶液。由使用的摩尔比计算 1g 所得的聚氨酯中残余的羟基的量为 0.454mmol/g。

[0246] 合成实施例 3-2-2 至 3-2-4

[0247] 以与合成实施例 3-2-1 相同的方式合成具有端羟基的其他聚氨酯,不同之处在于组成和共混比率如表 3 所示。表 3 还显示了所得具有端羟基的聚氨酯的性能。

[0248] 合成实施例 3-1

[0249] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 200g 合成实施例 3-1-1 中获得的具有异氰酸酯端基的聚氨酯和 58.6g 合成实施例 3-2-1 中获得的具有羟基端基的聚氨酯。使反应在 120℃ 下进行 5 小时。当确定异氰酸酯基本消失时,滴加 5g 异丁醇(Wako Pure Chemical Industries,Ltd. 的产品),然后使反应在 120℃ 下进一步进行 1.5 小时。

[0250] 获得的含羧基的聚氨酯具有的数均分子量为 12,100 和固体酸值为 42.7mgKOH/g。

[0251] 合成实施例 3-2 至 3-5

[0252] 以与实施例 3-1 相同的方式合成含羧基的其他聚氨酯,不同之处在于组成和共混比率如表 4 所示。表 4 还显示了所得含羧基的聚氨酯的性能。

[0253] <根据上述方法 4 制备含羧基的聚氨酯>

[0254] (基于组 I 的多羟基化合物的含羧基的聚氨酯)

[0255] 合成实施例 4-1-1

[0256] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 805.4g 聚碳酸酯二醇 C-1015N(KURARAY CO.,LTD. 制造,聚碳酸酯二醇,原料二醇化合物的摩尔比:1,9-壬二醇:2-甲基-1,8-辛二醇=15:85, $M_w = 964$),104.2g 含羧基的二羟基化合物 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co.,Ltd. 制造)和作为溶剂的 1307g 二甘醇乙基醚乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES,LTD. 制造)。将各种材料在 90℃ 下溶解。

[0257] 将反应液体冷却到 70℃,并通过滴液漏斗历经 30 分钟滴加 403.6g DESMODULE-W(Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd. 制造)作为聚异氰酸酯。滴加完成之后,使反应在 80℃ 下进行 1 小时,在 100℃ 下进行 1 小时,和在 120℃ 下进行 2 小时。当确定异氰酸酯基本消失时,滴加 5.7g 异丁醇(Wako Pure Chemical Industries,Ltd. 的产品),然后使反应在 125℃ 下进一步进行 1.5 小时。

[0258] 所得含羧基的聚氨酯具有 12,100 的数均分子量且固体的酸值为 30.1mgKOH/g。

[0259] 合成实施例 4-1-2 至 4-1-10

[0260] 以与合成实施例 4-1-1 相同的方式合成基于组 I 的多羟基化合物的其他含羧基的聚氨酯,不同之处在于组成和共混比率如表 5 所示。表 5 还显示了所得聚氨酯的性能。

[0261] (基于组 II 的多羟基化合物的含羧基的聚氨酯)

[0262] 合成实施例 4-2-1

[0263] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中装入 704.0g 聚丁二烯二醇 G-1000(NIPPON SODA CO., LTD. 制造)、148.2g 含羧基的二羟基化合物 2,2-二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co., Ltd. 制造)和作为溶剂的 1293g 二甘醇乙基醚乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造)。将各种材料在 90℃下溶解。

[0264] 将反应液体冷却到 70℃,并通过滴液漏斗历经 30 分钟滴加 423.1g DESMODULE-W(Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 制备)作为聚异氰酸酯。滴加完成之后,使反应在 80℃下进行 1 小时,在 100℃下进行 1 小时,和在 120℃下进行 2 小时。当确定异氰酸酯基本消失时,滴加 6g 异丁醇(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造),然后使反应在 125℃下进一步进行 2 小时。

[0265] 所得含羧基的聚氨酯具有 14,200 的数均分子量并且固体的酸值为 49.8mgKOH/g。

[0266] 合成实施例 4-2-2 至 4-2-7

[0267] 以与实施例 4-2-1 相同的方式合成基于组 II 的多羟基化合物的其他含羧基的聚氨酯,不同之处在于组成和共混比率如表 6 所示。表 6 还显示了所得氨基甲酸酯的性能。

[0268] [用于罩面涂层的热固性树脂组合物的评价]

[0269] <制备成膜材料>

[0270] 实施例 1

[0271] 将 10g 合成实施例 1-1 中得到的含羧基的聚氨酯溶液(固含量 50wt%;酸值 40.2mg KOH/g)、9.63g Epikote 834(Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造,环氧当量为 245)、1g 蜜胺、5.0g Aerosil R-974(NIPPON AEROSIL CO., LTD. 制造)和作为消泡剂的 0.75g KS-66(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造)通过使其穿过三辊研磨机(RIII-IRM-2, Kodaira Seisakusho Co., Ltd. 制造)进行共混和捏合以制备热固性树脂组合物。

[0272] 实施例 2 至 15

[0273] 以与实施例 1 相同的方式制备热固性树脂组合物,不同之处在于组成和共混比率如表 7 所示。

[0274] 对比实施例 1 和 2

[0275] 以与实施例 1 相同的方式制备热固性树脂组合物,不同之处在于组成和共混比率如表 7 所示。

[0276] <固化产物的评价>

[0277] 将由实施例 1 得到的热固性树脂组合物经由 #100 的聚酯筛网通过丝网印刷施涂到基材上,并评价高温下的粘性、粘附性、翘曲性、挠性、耐镀性、耐焊热性和在下面条件下的长期电绝缘可靠性。试验结果示于表 7 中。

[0278] [在高温下的粘性]

[0279] 使用的基材为 75 μm 厚的聚酰亚胺薄膜(**KAPTON**[®] 300H, DUPONT-TORAY CO., LTD. 制造)。将该丝网印刷的薄膜在 80℃下干燥 30 分钟并在 120℃下固化 90 分钟。将该

热固化的薄膜切成边长 2cm 的方块,并置于其中抗蚀剂一侧(表面保护薄膜一侧)向上的预热的热板上。

[0280] 将底面积为 1.8cm^2 的正方形聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜和重物 (18g) 顺序放到表面保护薄膜(抗蚀剂)向上的表面上并在设定的温度下加热 1 分钟,以便观察该 PET 薄膜是否粘附到抗蚀剂表面上。

[0281] 表 7 显示了 PET 薄膜粘附到抗蚀剂上的温度,其中当即使在 100°C 下也没有观察到粘附时,试验结果表示为大于 100°C ($> 100^\circ\text{C}$)。

[0282] [粘附性]

[0283] 使用的基材为 $75\ \mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺薄膜 (**KAPTON**[®] 300H, DUPONT-TORAY CO., LTD. 制造)。将该丝网印刷的薄膜在 80°C 下干燥 30 分钟并在 150°C 下固化 1 小时。根据 JIS K 5600 使得该热固化的薄膜经历横切 (cross-cut) 试验。

[0284] [翘曲性]

[0285] 使用的基材为 $75\ \mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺薄膜 (**KAPTON**[®] 300H, DUPONT-TORAY CO., LTD. 制造)。将该丝网印刷的薄膜在 80°C 下干燥 30 分钟并在 150°C 下固化 1 小时。将该固化的薄膜切下直径为 50mm 的圆形。将该圆形薄膜的印刷表面向上进行放置并基于下面的标准进行评价。

[0286] AA :最大翘曲小于 5mm 高。

[0287] CC :最大翘曲不小于 5mm 高。

[0288] [挠性]

[0289] 使用的基材为 $75\ \mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺薄膜 (**KAPTON**[®] 300H, DUPONT-TORAY CO., LTD. 制造)。将该丝网印刷的薄膜在 80°C 下干燥 30 分钟并在 150°C 下固化 1 小时。将带有热固化的焊剂抗蚀剂油墨的聚酰亚胺薄膜在涂敷的表面向外的情况下弯曲 180, 检查固化的薄膜中出现的雾浊。基于下面的标准评价挠曲性。

[0290] AA :在固化的薄膜中没有雾浊出现。

[0291] CC :在固化的薄膜中出现雾浊或龟裂。

[0292] [耐镀性]

[0293] 使用的基材是由聚酰亚胺薄膜 ($50\ \mu\text{m}$ 厚) 和在该聚酰亚胺薄膜的一个表面上的铜箔 ($35\ \mu\text{m}$ 厚) 构成的印刷板 (**UPICEL**[®] N UBE INDUSTRIES, LTD.)。此基材已用酸性脱脂剂 AC-401 洗涤并用水冲洗,接着在 70°C 下干燥 3 分钟。丝网印刷之后,将热固性树脂在 80°C 下干燥 30 分钟,并在 150°C 下固化 1 小时,接着用水冲洗。在 23°C 下将该板浸到酸性脱脂剂 ICPClean 91 中 1 分钟,用水冲洗,在 23°C 下浸到 10% 的硫酸水溶液中 1 分钟,并用水冲洗。之后,在 70°C 下将该板浸到锡电镀溶液中 (TINPOSIT LT-34, Rohm and Hass Company) 3 分钟,用水冲洗,并在 70°C 下浸入到温水中 3 分钟。将电镀的板在 120°C 下热处理 2 小时,目视观察该固化的薄膜。基于下面的标准评价耐镀性。

[0294] AA :固化的薄膜没有变色,并且电镀溶液没有侵入到固化的薄膜下面。

[0295] BB :电镀溶液侵入到固化的薄膜下面,但是固化的薄膜没有变色。

[0296] CC :固化的薄膜变色,或者电镀溶液侵入到固化的薄膜下面。

[0297] [耐焊热性]

[0298] 根据 JIS C 6481 测试方法评价耐焊热性。使用的基材是由聚酰亚胺薄膜 (50 μm 厚) 和在该聚酰亚胺薄膜的一个表面上的铜箔 (35 μm 厚) 构成的印刷板 (**UPIC-EL[®]** N UBE INDUSTRIES, LTD.)。此基材已用 1% 的硫酸水溶液洗涤, 用水冲洗并空气干燥。丝网印刷之后, 将热固性树脂在 80°C 下干燥 30 分钟, 并在 150°C 下固化 1 小时。将带有热固化的热固性树脂的基材漂浮在 260°C 的焊剂浴中 10 秒钟, 并目视观察固化的薄膜。基于下面的标准评价耐焊热性。

[0299] AA :固化的薄膜不溶胀, 并且焊剂没有侵入到固化的薄膜下面。

[0300] CC :固化的薄膜溶胀, 或者焊剂侵入到固化的薄膜下面。

[0301] [长期的电绝缘可靠性]

[0302] 使用的基材是通过蚀刻挠性的铜包覆层压板制备的梳形板 (铜线的宽度 / 铜线的螺距 = 50 [$\mu\text{m}/50\mu\text{m}$]) (**UPICEL[®]** N BE1310, UBE INDUSTRIES, LTD. 制造)。丝网印刷之后, 将热固性树脂在 80°C 下干燥 30 分钟, 并在 150°C 下固化 1 小时。将该基材暴露在 85°C 和 85% RH 下, 并向该基材施加 1000 小时的 100V 偏置电压。基于下面的标准评价电绝缘性能。

[0303] AA :没有迁移并且在所得到的耐绝缘性上没有降低

[0304] CC :迁移或得到在 1000 小时内的降低的耐绝缘性。

[0305]

表 1

组	商品名	原料	含量	合成实施例															
				1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12				
组 (I)	C-1015N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 15/85; Mw = 964		660.6	539.8	480.2	660.9												
	C-1065N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 65/35; Mw = 991					624.3												
	C-1090	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,6-己二醇/3-甲基-1,5-戊二醇 = 10/90; Mw = 992																	
	PCDL T4691	Asahi Kasei Chemicals Corporation; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,4-丁二醇/1,6-己二醇 = 90/10; Mw = 1033					573.4												
	UM-CARB90 (3/1)	UBE INDUSTRIES, LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,6-己二醇/1,4-环己烷二甲醇 = 25/75; Mw = 907																254.3	
	KYOWAFOL 100UBA	KYOWA HAKKO CHEMICAL CO., LTD.; 聚酯多元醇; 丁基乙基丙二醇和己二酸的聚酯; Mw = 1039								436.4									
	KURARAY 多元醇 P-2030	KURARAY CO., LTD.; 聚酯多元醇; 原料: 3-甲基-1,5-戊二醇+间苯二甲酸; Mw = 2094																	
	PTMG1000	Mitsubishi Chemical Corp.; 聚酯多元醇; 聚丁二醇, Mw = 1014																	
	PTMG-1000	Asahi Kasei Elbers Corporation; 聚酯多元醇: 1,4-丁二醇+新戊二醇的共聚酯; Mw = 1017													488.2	508.3	610.6		
	G-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的1,2-聚丁二醇; Mw = 1548							61.6										77.2
GI-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的氧化1,2-聚丁二醇; Mw = 1729				120.8														
Poly bd R-15HT	Idemitsu Kosan Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚丁二醇 (1,4-单元 80%); Mw = 1105																		
Poly IP	Idemitsu Kosan Co., Ltd.; 端部羟基化的聚异戊二烯; Mw = 2439																		73.0
SOVERMOL 908	Cognis Japan Ltd.; 氧化的二聚体二醇; Mw = 537																		131.5
X-22-160AS	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 976											12.5							
KE-6001	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 1840																		110.4

(5) 原料名称

[0306]

表 1 (续)

组	商品名	原料	合成实施例											
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12
含羟基的二醇	二羟甲基丁酸		138.4	126.5	134.7	130.4	110.3		108.6	108.5	109.0	120.9		116.9
	二羟甲基丙酸							123.4					102.4	
多元醇	DESMODOL	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.;	437.3	389.3	501.1	411.8	279.1		333.7	306.8	339.8			345.1
	-N	亚甲基双(环己基异氰酸酯)												
	DESMODOL	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.;										325.0		
	-I	异佛尔酮二异氰酸酯												
	TAKEWUE	Mitsui Takeda Chemicals, Inc.;												
	600	环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯												
单羟基化合物	COSMONITE	Mitsui Takeda Chemicals, Inc.;						475.5						
	PH	二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)												
	COSMONITE	Mitsui Takeda Chemicals, Inc.;												
	T-80	比率(2,4- / 2,6--80/20)											262.7	
单羟基化合物	Isobutanol	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.;	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0			5.0	5.0		5.0
	HEA	特级化学品												
	HEA	Oseka Organic Chemical Industry Ltd.;											12.3	
	CHDMA	丙二醇 2-羟基乙醇												
多元醇	MOI	Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.;						4.0						
	AOI	1,4-环己烷二甲醇单丙二醇												
	AOI	Showa Denko K.K.;							18.6	18.6				
溶剂	二甘醇乙基醚	Showa Denko K.K.;	1303	1190	1270				1293	1028	1064.6	1146		1106
	V-T内酯	2-异氰酸酯乙基丙二醇												
性能		DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.												
		Mitsubishi Chemical Corporation												
		数均分子量	1.38	1.13	1.12	1.23	1.08	1.08	9.50	8.43	9.40	9.50	1.08	9.05
		酸值 (mg KOH/ g)	40.2	40.1	40.3	39.7	40.1	40.1	39.9	39.8	40.2	40.1	39.8	39.9

[0307]

表 2

组	商品名	原料	含量	合成实施例				
				3-1-1	3-1-2	3-1-3	3-1-4	3-1-5
(I)	C-1015N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 15/85; Mw = 964						
	C-1065N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 65/35; Mw = 991						636.2
	C-1090	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,6-己二醇/3-甲基-1,5-戊二醇 = 10/90; Mw = 992	683.8					
	PCDL T4691	Asahi Kasei Chemicals Corporation; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,4-丁二醇/1,6-己二醇 = 90/10; Mw = 1033						
	UM-CARB90 (3/1)	UBE INDUSTRIES, LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,6-己二醇/1,4-环己烷二甲醇 = 25/75; Mw = 907						
	KYOWAPOL 1000BA	KYOWA HAKKO CHEMICAL CO., LTD.; 聚醚多元醇; 丁基乙基丙二醇和己二醇的聚醚; Mw = 1039						
	KURARAY	KURARAY CO., LTD.; 聚醚多元醇;						
	Polyol P-2030	原料: 3-甲基-1,5-戊二醇+间苯二甲酸; Mw = 2094						
	PTMG1000	Mitsubishi Chemical Corp.; 聚醚多元醇; 聚丁二醇, Mw = 1014						
	PTXG-1000	Asahi Kasei Fibers Corporation; 聚醚多元醇: 1,4-丁二醇+新戊二醇的共聚物; Mw = 1017						
(II)	G-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的1,2-聚丁二醇; Mw = 1548		92.3			37.0	
	GI-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的氢化1,2-聚丁二醇; Mw = 1729			103.7			
	Poly bd R-15HT	Idemitsu Kosan Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚丁二醇(1,4-单元 80%); Mw = 1105						
	Poly IP	Idemitsu Kosan Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚异戊二醇; Mw = 2439						
	SOVERMOL 908	Cognis Japan Ltd.; 氢化的二聚体二醇; Mw = 537						
	X-22-160AS	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 976						
	KF-6001	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 1840						
	含羟基的二醇	二羟甲基丁醇		132.5	20.1	20.1	6.3	124.6
		二羟甲基丙醇						
	聚异氰酸酯	DESMODULE-W	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.;					
DESMODULE-I		亚甲基双(环己基异氰酸酯)						
TERENATE 600		Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.; 异佛尔酮二异氰酸酯 Mitsui Takeda Chemicals, Inc.;						
溶剂	二甘醇二乙基醚乙醚	环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯 DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.	1254	181	192	70		
	γ-丁内酯	Mitsubishi Chemical Corporation 异氰酸酯端基(计算值) mmol/g	0.133	0.579	0.545	0.517		0.295

(5) 分子量范围

[0308]

表 3

组	商品名	原料	合成实施例			
			3-2-1	3-2-2	3-2-3	3-2-4
(I)	C-1015N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 15/85; Mw = 964		717.2	607.3	
	C-1065N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 65/35; Mw = 991				
	C-1090	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,6-己二醇/3-甲基-1,5-戊二醇 = 10/90; Mw = 992				
	PCDL T4691	Asahi Kasei Chemicals Corporation; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,4-丁二醇/1,6-己二醇 = 90/10;				
	UM-CARB90 (3/1)	UBE INDUSTRIES, LTD.; 聚碳酸酯二醇; 原料二醇摩尔比: 1,6-己二醇/1,4-环己烷二甲醇 = 25/75; Mw = 907				
	KYOWAPOL 1000BA	KYOWA HAKKO CHEMICAL CO., LTD.; 聚醚多元醇; 丁基乙基丙二醇和己二酸的聚醚; Mw = 1039				
	KURARAY Polyol P-2030	KURARAY CO., LTD.; 聚醚多元醇; 原料: 3-甲基-1,5-戊二醇+同系二甲醇; Mw = 2094				
	PTMG1000	Mitsubishi Chemical Corp.; 聚醚多元醇; 聚丁二醇; Mw = 1014				
	PTXG-1000	Asahi Kasei Fibers Corporation; 聚醚多元醇; 1,4-丁二醇+新戊二醇的共聚物; Mw = 1017				
	G-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的1,2-聚丁二醇; Mw = 1548	721.7			769.5
	GI-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的氧化1,2-聚丁二醇; Mw = 1729				
	Poly bd R-15HT	Idemitsu Kosan Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚丁二醇(1,4-单元 80%); Mw = 1105				
	Poly IP Epol	Idemitsu Kosan Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚异戊二烯; Mw = 2439 Idemitsu Kosan Co., Ltd.; 两端都具有羟基的氧化聚异戊二烯; Mw = 2247				
	SOVERMOL 908 X-22-160AS	Cognis Japan Ltd.; 氧化的二聚体二醇; Mw = 537 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 976				
KF-6001	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 1840					
含羟基的二醇	二羟甲基丁酸 二羟甲基丙酸		116.1	133.3	103.7	118.4
聚异氰酸酯	DESMODULE-W	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.; 亚甲基双(环己基异氰酸酯)	262.4	409.7	279.2	
	DESMODULE-I NBDI	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.; 异佛尔酮二异氰酸酯				
	TEKENATE 600	Mitsui Takeda Chemicals, Inc.; 环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯				201.3
溶剂	二甘醇二乙基醚乙酸酯	DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.	1100		991.1	1093
	γ-丁内酯	Mitsubishi Chemical Corporation 羟基端基(计算值) mmol/g	0.454	0.130	0.537	0.468

[0309]

表 4

含量	官能团浓度计算值 mmol/g	合成实施例				
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
异氰酯端基	合成实施例 3-1-1	200				
	合成实施例 3-1-2		112.6			
	合成实施例 3-1-3			119.6		
	合成实施例 3-1-4					20
	合成实施例 3-1-5					200
端羟基	合成实施例 3-2-1	58.6				
	合成实施例 3-2-2		500			
	合成实施例 3-2-3				200	
	合成实施例 3-2-4				20	
多羟基化合物	C-1015N					
	G-1000					
	DMBA (2,2-二羟甲基丁酸)					10.3
聚异氰酸酯	DESMODULE-W				7.6	
	TAKENATE 600					
单羟基化合物	异丁醇	5	5	5	2	2
	数均 MW	8.90E+03	1.09E+04	9.30E+03	9.10E+03	9.70E+03
性能	酸值 (mg KOH/g)	42.7	40.4	40.3	36.5	68.9

表 5

组	商品名	原料	合成实施例												
			4-1-1	4-1-2	4-1-3	4-1-4	4-1-5	4-1-6	4-1-7	4-1-8	4-1-9	4-1-10			
组 (I)	C-1015N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二酯; 原料二酯摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 15/85; Mw = 964	805.4					763.6							
	C-1065N	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二酯; 原料二酯摩尔比: 1,9-壬二醇/2-甲基-1,8-辛二醇 = 65/35; Mw = 991			651.0										
	C-1090	KURARAY CO., LTD.; 聚碳酸酯二酯; 原料二酯摩尔比: 1,6-己二醇/3-甲基-1,5-戊二醇 = 10/90; Mw = 992								595.2					
	PCDL T4691	Asahi Kasei Chemicals Corporation; 聚碳酸酯二酯; 原料二酯摩尔比: 1,4-丁二醇/1,6-己二醇 = 90/10; Mw = 1033		865.1											
	UN-CARB90 (3/1)	UBE INDUSTRIES, LTD.; 聚碳酸酯二酯; 原料二酯摩尔比: 1,6-己二醇/1,4-环己烷二甲醇 = 25/75; Mw = 907				548.2									
含羟基的二醇	KYOMAPOL 1000BA	KYOMA HAKKO CHEMICAL CO., LTD.; 聚酯多元醇; 丁基基丙二酯和己二酸的聚酯; Mw = 1039													623.4
	KURARAY Polycol P-2030	KURARAY CO., LTD.; 聚酯多元醇; 原料: 3-甲基-1,5-戊二醇+间苯二甲酸; Mw = 2094										879.5			
	PTMG1000	Mitsubishi Chemical Corp.; 聚酯多元醇; 聚丁二醇; Mw = 1014											608.4		
	PTXG-1000	Asahi Kasei Fibers Corporation; 聚酯多元醇: 1,4-丁二醇+新戊二醇的共聚物; Mw = 1017	104.2	87.7		103.8	130.4	102.2	104.9	106.7	115.6	115.6			
		二羟甲基丁酸			112.4										
聚异氰酸酯	DESMDULE -H	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.; 亚甲基双(环己基异氰酸酯)	403.6	374.0	392.1	343.2								362.0	
	DESMDULE -I	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.; 异佛尔酮二异氰酸酯											293.4		
	NEDI	MITSUI FINE CHEMICALS, INC.; 降冰片烷二异氰酸酯						266.0							
	TEKENATE 600	Mitsui Takeda Chemicals, Inc.; 环己烷-1,3-二甲氧基二异氰酸酯					327.6								
	COSHONATE PH	Mitsui Takeda Chemicals, Inc.; 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)							312.3						345.3
单烷基化合物	异丁醇	Wako Pure Chemical Industries; 特级化学品	5.7	5.3	5.2	4.8	5.8	5				5	5	5	5
	CHDMA	Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.; 1,4-环己烷二甲醇单丙酯								2.38					
溶剂	二甘醇乙基醚	DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.	1307		1172	1014	1236					1321	1014		1089
	γ-丁内酯	Mitsubishi Chemical Corporation		1321						969				1093	
性能		数均分子量	1.21 E+04	1.44 E+04	1.11 E+04	9.86 E+03	1.26 E+04	1.31 E+04	8.89 E+03	1.19 E+04	1.31 E+04	8.89 E+03	1.19 E+04	1.31 E+04	1.52 E+04
		酸值 (mg KOH/g)	30.1	25.2	40.1	40.3	40.4	40.1	30.1	39.9	40.0	40.2	40.0	40.2	40.2

[0310]

[0311]

表 6

组	原料		合成实施例										
	商品名	含量	4-2-1	4-2-2	4-2-3	4-2-4	4-2-5	4-2-6	4-2-7				
组 (II)	G-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的1,2-聚丁二醇; Mw = 1548	704.0	732.6									
	GI-1000	Nippon Soda Co., Ltd.; 两端都具有羟基的氯化1,2-聚丁二醇; Mw = 1729			526.3								
	Poly bd	Idemitsu Kosan Co.,					939.3						
	R-15HT	两端都具有羟基的聚丁二醇(1,4-单元 80%); Mw = 1105											
	Poly IP	Idemitsu Kosan Co., Ltd.;							780.5				
	SOVERMOL	两端都具有羟基的聚异戊二烯; Mw = 2439											
	908	Cognis Japan Ltd.; 氧化的二聚体二醇; Mw = 537				564.5							
	X-22-160AS	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 976											
	KF-6001	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; 两端都具有羟基的聚硅氧烷; Mw = 1840											386.3
	含羟基的二醇	二羟甲基丙酸 二羟甲基丙酸		148.2	128.6	85.8		77.8	147.5		118.5		
聚异氰酸酯	DESMODULE-W	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.; 亚甲基双(环己基异氰酸酯)	423.1				423.5						
	DESMODULE-I	Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.;						434.3					140.7
	TEKENATE	异佛尔酮二异氰酸酯		315.6									
	600	Mitsui Takeda Chemicals, Inc.;											
	COSMONATE	环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯			174.2					209.0			
单烷基化合物	T-80	甲苯二异氰酸酯(TDI); (2,4-/2,6- = 80/20)											
	异丁醇	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 特级化学品	6.0				5.9	5.0					3.0
	CHDMA	Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.;		42.1						15.9			
	HEA	1,4-环己烷二甲醇单丙二醇醚 Osaka Organic Chemical Industry Ltd.;				25.8							
溶剂	二甘醇乙基醚乙醚	DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.	1293	1281	812.4	1089				1124			
	V-丁内酯	Mitsubishi Chemical Corporation					1540					595	
性能			1.42	1.33	1.56	1.32	1.13	1.26	1.29				
			E+04	E+04	E+04	E+04	E+04	E+04	E+04	E+04			
				49.8	40.0	39.8	29.8	40.1	39.8				41.1
				数值 (mg KOH/ g)									

[0312]
[0313]

表 7

		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
氨基甲酸酯树脂 A	合成实施例 1-1	100								
	合成实施例 1-2		100							
	合成实施例 1-3			100						
	合成实施例 1-4				100					
	合成实施例 1-6					100				
	合成实施例 2-1						100			
	合成实施例 2-2							100		
	合成实施例 3-1								100	
	合成实施例 3-2									100
	合成实施例 3-3									
	合成实施例 4-1-1									
	合成实施例 4-1-2									
	合成实施例 4-1-3									
	合成实施例 4-2-1									
合成实施例 4-2-2										
固化剂 B	Epikote 828			7.35						
	Epikote 834	Japan Epoxy Resins Co., Ltd.	9.63	9.63			9.63	9.63	9.63	9.63
	Epikote 1002				11.4					
	Epikote YX-8034									
NC-3000	Nippon Kayaku CO., LTD.									
有机或无机细颗粒	Aerosil R-974	NIPPON AEROSIL CO., LTD.	5	5	5	5	5		5	5
	Aerosil 200						5			
	Aerosil OX50						10			
	硫酸钡 B-34	Sakai Chemical Industry Co., Ltd.	10	10	10	10	10		10	10
	硅氧烷树脂粉末 X-52-854	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	10	10	10	10	10	10	10	10
固化催化剂	蜜胺		1	1	1	1	1	1	1	1
	CUREZOL 1B2MZ	Shikoku Corp.							1	
消泡剂	KS-66	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
在高温下的粘性			>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C
粘附性			100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100
翘曲性			AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
挠性			AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
耐蚀性			BB	BB	AA	BB	BB	BB	BB	BB
耐焊热性			AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
电绝缘可靠性			AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[0314] 表 7(续)

[0315]

		实施例						对比例	
		10	11	12	13	14	15	1	2
氨基甲酸酯树脂 A	合成实施例 1-1					20			
	合成实施例 1-2								
	合成实施例 1-3								
	合成实施例 1-4								
	合成实施例 1-6								
	合成实施例 2-1								
	合成实施例 2-2								
	合成实施例 3-1						20		
	合成实施例 3-2								
	合成实施例 3-3	100							
	合成实施例 4-1-1		90			50	50		
	合成实施例 4-1-2			90					
	合成实施例 4-1-3				60			100	
	合成实施例 4-2-1		10	10					
合成实施例 4-2-2				40	30	30		100	
固化剂 B	Epikote 828								
	Epikote 834	Japan Epoxy Resins Co., Ltd.	9.63	7.7	6.37	9.63	9.63	9.63	9.63
	Epikote 1002								
	Epikote YX-8034								
	NC-3000	Nippon Kayaku CO., LTD.							
有机或无机细颗粒	Aerosil R-974		5	5	5	5	5	5	5
	Aerosil 200	NIPPON AEROSIL CO., LTD.							
	Aerosil OX50								
	硫酸钡 B-34	Sakai Chemical Industry Co., Ltd.	10	10	10	10	10	10	10
	硅氧烷树脂粉末 X-52-854	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	10	10	10	10	10	10	10
固化催化剂	蜜胺		1	1	1	1	1	1	1
	CUREZOL 1B2MZ	Shikoku Corp.							
消泡剂	KS-66	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	在高温下的粘性		>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	30°C 60°C
	粘附性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	40/100
	翘曲性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	CC
	挠性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
	耐镀性		BB	BB	BB	AA	AA	AA	CC
	耐焊热性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
	电绝缘可靠性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	CC

[0316] 工业应用性

[0317] 如上所述,本发明可以提供一种热固性树脂组合物,其能够提供与基材的粘附性、低翘曲性、挠性、耐镀性、耐焊热性和在高温和高湿度下的长期可靠性,尤其是在高温下的低的粘性方面优异的固化产物。因此,本发明的热固性树脂组合物可以用于如下领域:如于罩面涂覆挠性电路的、具有卓越挠性的可热固化树脂,电绝缘材料,如可热固化的焊剂抗蚀剂和具有卓越绝缘性能的层间绝缘材料,IC 和 SLSI 封装材料以及层压制品。

[0318] 本发明的热固性树脂组合物可以制备相比常规的液体聚酰亚胺油墨更价廉的罩面涂层剂。另外,常规的表面保护膜难以同时具有粘附强度和长期的电绝缘可靠性以及在

高温下的低粘性,然而根据本发明,可以提供这样的罩面涂层剂,其可以提供在高温下具有低的粘性、在包装过程中不会造成问题、具有优异的粘附强度和长期电绝缘可靠性的保护膜。