



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101370661 B

(45) 授权公告日 2011.04.13

(21) 申请号 200780002536.5

(22) 申请日 2007.01.19

(30) 优先权数据

11/334,892 2006.01.19 US

11/624,638 2007.01.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.07.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/001339 2007.01.19

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/084619 EN 2007.07.26

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 罗纳德·L·伊姆肯

撒奇·G·张

(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 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

B41J 2/015(2006.01)

B41J 2/01(2006.01)

(56) 对比文件

US 5874974 A,1999.02.23, 全文.

US 6860592 B2,2005.03.01, 全文.

US 2007/0064054 A1,2007.03.22, 全文.

US 5924198 A,1999.07.20, 全文.

审查员 张慧

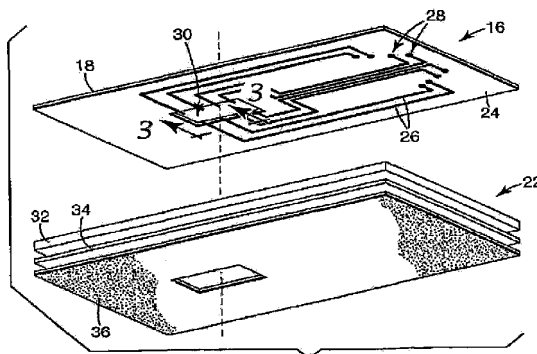
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

涂有耐油墨保护层的柔性电路

(57) 摘要

本发明涉及一种与喷墨印刷笔一起使用的电路制品。所述电路制品包括柔性电路，其具有多个被设置在介电膜上的导电轨迹；粘合膜，其被设置成与所述柔性电路的所述介电膜相邻；以及载体膜，其被设置成与所述第一粘合膜相邻，与所述柔性电路相对。所述粘合膜衍生自可交联前体，所述可交联前体包含环氧化芳族双烯嵌段共聚物和热固化剂。



CN 101370661 B

1. 一种电路制品，其与喷墨印刷笔一起使用，所述电路制品包括：
柔性电路，其具有多个设置在介电膜上的导电轨迹；
粘合膜，其被设置成与所述柔性电路的所述介电膜相邻，所述粘合膜衍生自包含环氧化芳族双烯嵌段共聚物和热固化剂的可交联前体；以及
载体膜，其被设置成与所述粘合膜相邻，与所述柔性电路相对，
其中所述喷墨印刷笔是安装在喷墨印刷系统中的墨盒，用来存储油墨和将油墨分配到记录介质上。

2. 根据权利要求1所述的电路制品，其中所述环氧化芳族双烯嵌段共聚物包含环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

3. 根据权利要求2所述的电路制品，其中所述环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物包含30重量%到80重量%的环氧化丁二烯嵌段。

4. 根据权利要求1所述的电路制品，其中所述环氧化芳族双烯嵌段共聚物具有的环氧当量在100到2,200的范围内。

5. 根据权利要求1所述的电路制品，其中所述热固化剂包含六氟锑酸四价盐。

6. 根据权利要求1所述的电路制品，其中所述载体膜包括选自下列物质的材料：聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳酰胺、聚酰亚胺以及它们的组合。

7. 根据权利要求1所述的电路制品，其中所述载体膜采用选自下列方法的处理技术进行处理：闪光灯处理、电晕处理、等离子处理、火焰处理、化学处理以及它们的组合。

8. 根据权利要求1所述的电路制品，还包括粘合剂粘结层，其被设置成与所述载体膜相邻，与所述粘合膜相对。

9. 根据权利要求1所述的电路制品，其中所述热固化剂为阳离子固化剂。

10. 根据权利要求9所述的电路制品，其中所述热固化剂还包含自由基固化剂。

11. 根据权利要求10所述的电路制品，其中所述自由基固化剂为过氧化物。

12. 根据权利要求10所述的电路制品，其中所述自由基固化剂为过氧化二烷基。

13. 一种喷墨印刷笔，包括：

笔主体，其被构造成储存和分配油墨；

载体膜，其粘附到所述笔主体；

粘合膜，其被设置成与所述载体膜相邻，与所述主体相对，其中所述粘合膜衍生自包含环氧化芳族双烯嵌段共聚物和热固化剂的可交联前体；

柔性电路，其具有多个设置在介电膜上的导电轨迹，所述介电膜被设置成与所述粘合膜相邻，

其中所述喷墨印刷笔是安装在喷墨印刷系统中的墨盒，用来存储油墨和将油墨分配到记录介质上。

14. 根据权利要求13所述的喷墨印刷笔，其中所述环氧化芳族双烯嵌段共聚物包括环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

15. 根据权利要求13所述的喷墨印刷笔，其中所述环氧化芳族双烯嵌段共聚物具有的环氧当量在100到2,200的范围内。

16. 根据权利要求13所述的喷墨印刷笔，其中所述热固化剂包含六氟锑酸四价盐。

17. 根据权利要求13所述的喷墨印刷笔，其中所述载体膜包含选自下列物质的材料：

聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚芳酰胺以及它们的组合。

18. 根据权利要求 13 所述的喷墨印刷笔，其中所述载体膜采用选自下列方法的处理技术进行处理：闪光灯处理、电晕处理、等离子处理、火焰处理、化学处理以及它们的组合。

19. 根据权利要求 13 所述的喷墨印刷笔，其中所述热固化剂为阳离子固化剂。

20. 根据权利要求 19 所述的电路制品，其中所述热固化剂还包含自由基固化剂。

21. 根据权利要求 20 所述的喷墨印刷笔，其中所述自由基固化剂为过氧化物。

22. 根据权利要求 20 所述的喷墨印刷笔，其中所述自由基固化剂为过氧化二枯基。

23. 一种形成与喷墨印刷笔主体一起使用的电路制品的方法，所述方法包括：

将可交联前体涂覆到载体膜上，所述可交联前体包含环氧化苯乙烯-双烯嵌段共聚物和热固化剂；

将柔性电路与所述可交联前体相邻层合，其中所述柔性电路具有多个被所述可交联前体封装的导电轨迹；以及

使所述可交联前体热固化，

其中所述喷墨印刷笔是安装在喷墨印刷系统中的墨盒，用来存储油墨和将油墨分配到记录介质上。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述热固化在 100°C 或更低的温度下进行。

25. 根据权利要求 23 所述的方法，还包括移除所述可交联前体的多余部分。

26. 根据权利要求 25 所述的方法，其中移除所述可交联前体的所述多余部分包括用至少一种溶剂喷射所述可交联前体。

27. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述环氧化芳族双烯嵌段共聚物包括环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

28. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述载体膜包含选自下列物质的材料：聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚芳酰胺以及它们的组合。

29. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述热固化剂为阳离子固化剂。

30. 根据权利要求 29 所述的电路制品，其中所述热固化剂还包含自由基固化剂。

涂有耐油墨保护层的柔性电路

[0001] 本发明专利申请要求对未决的美国专利申请 11/334892(提交于 2006 年 1 月 19 日)和 11/624638(提交于 2007 年 1 月 18 日)的优先权。

技术领域

[0002] 本公开涉及与喷墨印刷系统一起使用的柔性电路。具体地讲,本公开涉及喷墨印刷笔的柔性电路的耐油墨保护层,所述柔性电路与喷墨印刷系统一起使用。

背景技术

[0003] 喷墨印刷笔是安装在喷墨印刷系统中的墨盒,用来存储油墨和将油墨分配到记录介质上(例如,纸张)。喷墨印刷笔通常包括盛装油墨的笔主体、设置在笔主体上用于分配油墨的印刷芯片和连接到主体用于印刷系统和印刷芯片相互进行电连接的柔性电路。印刷操作期间,印刷系统通过柔性电路将电信号传输到印刷芯片。该信号使得油墨根据采用的喷射技术从印刷笔主体喷射到记录介质上。例如,热泡喷射使用热阻元件,当接收到来自印刷系统的电信号时,热阻元件加热。这将导致一部分油墨挥发,以便产生将油墨从印刷笔主体喷出的气泡。作为另外一种选择,压电喷射使用转换器,当接收到电信号时,转换器以机械方式将油墨从印刷笔主体喷出。

[0004] 期望柔性电路和印刷笔主体之间的粘结足够强效和坚固,以便能在长期使用中抵御喷墨的侵蚀。如果粘结被油墨侵蚀,柔性电路可能从印刷笔主体上剥离。另外,油墨通常包含腐蚀性溶剂,如果柔性电路的导电元件没有用耐油墨材料进行全面封装,油墨可能对导电元件产生化学侵蚀。这可能导致电路短路和信号微弱,可致使印刷笔不能工作。

发明内容

[0005] 本发明的至少一个方面涉及与喷墨印刷笔一起使用的电路制品以及形成所述电路制品的方法。所述电路制品包括设置在柔性电路和载体膜之间的粘合剂,其中粘合剂衍生自可交联前体,所述可交联前体包括环氧化芳族双烯嵌段共聚物和热固化剂。粘合剂和载体膜保护柔性电路的导电轨迹不暴露在腐蚀性油墨中。

附图说明

[0006] 图 1 为喷墨印刷笔的透视图。

[0007] 图 2 为分解图,示出从喷墨印刷笔上移除的柔性电路和保护层的后部。

[0008] 图 3A 为图 2 中截面 3-3 的截面图,示出印刷笔主体、柔性电路和保护层之间的夹层取向。

[0009] 图 3B 为图 2 中 3-3 截面图的第一可选实施例,其中保护层不包括粘结层。

[0010] 图 3C 为图 2 中 3-3 截面图的第二可选实施例,其中柔性电路和保护层是倒置的。

[0011] 图 4 为流程图，示出形成与喷墨印刷笔一起使用的柔性电路和粘结部件的方法。

[0012] 图 5 为本发明和比较例的示例性试样的通电油墨浸没试验的图表。

[0013] 尽管上述各图提出了本发明的数种实施例，但正如所述，还可以想到其它的实施例。就一切情况而论，本公开示例性而非限制性地介绍本发明。应该理解，本领域的技术人员可以设计出大量其它修改形式和实施例，这些修改形式和实施例均在本发明原理的范围和精神之内。附图可能未按比例绘出。在所有附图中，相同参考标号始终表示相同部件。

具体实施方式

[0014] 图 1 为喷墨印刷笔 10 的透视图，此印刷笔适合与喷墨印刷系统一起使用，用于将油墨喷射到记录介质上。喷墨印刷笔 10 包括笔主体 12、印刷芯片 14 和柔性电路 16。笔主体 12 是用于盛装和喷射油墨的金属或塑料盒。印刷芯片 14 是固定在笔主体 12 上的电子芯片，用于将油墨从笔主体 12 中喷出。可将印刷芯片 14 构造成以多种方式来喷射油墨，例如热泡喷射和压电喷射技术。尽管图 1 中示出的是单个印刷芯片 14，作为另外一种选择，对于给定构型，印刷笔 10 可根据需要包括多个印刷芯片 14。

[0015] 柔性电路 16 附接到笔主体 12 上，并且包括外表面 18 和接触点 20。如图所示，可穿过外表面 18 与接触点 20 接触。接触点 20 是印刷笔 10 的一部分，当将印刷笔 10 安装在印刷系统（未示出）中时，接触点提供印刷笔与印刷系统的电气通信。接触点 20 还电连接到印刷芯片 14 上。同样地，在印刷操作时，印刷系统可以经过接触点 20 将印刷信号传输到印刷芯片 14。在可供选择的实施例中，柔性电路 16 可以不包括接触点 20。在本实施例中，柔性电路 16 可电连接（如焊接）到外部电路板上。

[0016] 如下所述，柔性电路 16 被固定到耐油墨保护层（未在图 1 中示出），该保护层设置在笔主体 12 和柔性电路 16 之间。耐油墨保护层降低了柔性电路 16 的内部易受腐蚀部件暴露在油墨中的风险。

[0017] 笔主体 12 可以包括多种尺寸设计，以便与不同的印刷系统配合。在图 1 中示出的可供选择的实施例中，笔主体 12 可以包括油墨分配机构，该机构可从墨水池中移除。可供选择的实施例可以没有盲孔和 / 或可从柔性电路相对于导电轨迹的一侧接触到的接触点。这类设计允许油墨分配机构与可替换的墨水池一起使用。在这些实施例中，柔性电路 16 粘附在不置换的油墨分配机构上，并且可能在长期使用中经受油墨的侵蚀。术语“笔主体”旨在包括整体设计（如图 1 所示的笔主体 12）和具有多个可移除部件的设计。

[0018] 图 2 为分解图，示出柔性电路 16 和保护层 22 的后部，柔性电路和保护层已从印刷笔 10 上移除。如图所示，柔性电路 16 进一步包括内表面 24、多个导电轨迹 26、盲孔 28 和芯片开口 30。导电轨迹 26 形成于内表面 24 上，在盲孔 28 处与接触点 20（未在图 2 中示出）连接并且在芯片开口 30 处与印刷芯片 14（未在图 2 中示出）连接。因此，导电轨迹 26 经过盲孔 28，使印刷芯片 14 和接触点 20 电互连。这就使得印刷系统能够将电信号传输到印刷芯片 14。

[0019] 保护层 22 是耐油墨的多层部件，包括粘合膜 32、载体膜 34 和粘结层 36。保护层 22 保护柔性电路 16 中的导电轨迹 26 不受腐蚀性油墨的侵蚀，同时也提供柔性电路 16

和笔主体 12 之间的强效粘结。这就保持了柔性电路 16 的完整性，从而相应地延长印刷笔 10 的产品寿命。

[0020] 图 3A 为在图 2 中截面 3-3 的截面图，示出笔主体 12、柔性电路 16 和保护层 22 之间的夹层取向。柔性电路 16 包括介质层 16a(具有外表面 18 和内表面 24)，导电轨迹 26 设置在介质层上。介质层 16a 保护导电轨迹 26 免受研磨、化学和热条件的影响，从外表面 18 的方向看，它们属于柔性电路 16 的外部条件。适用于介质层 16a 的材料包括柔性聚合物薄膜形成材料，例如聚酰亚胺、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯以及它们的组合。介质层 16a 的内表面 24 也可以被处理成增加介质层 16a 和粘合膜 32 之间的粘合力。适用的处理技术包括闪光灯处理、电晕处理、等离子处理、火焰处理、化学处理(例如，氧化剂和蚀刻剂)以及它们的组合。

[0021] 粘合膜 32 粘合在柔性电路 16 的内表面 24 上，以使得导电轨迹 26 在介质层 16a 和粘合膜 32 之间封装并且绝缘。这样降低了导电轨迹 26 暴露在油墨中的风险。另外，这种封装减少了制造柔性电路 16 所需的镀金量。例如，镀金可以被限制在接触点 20，由此降低制造柔性电路 16 的材料成本。粘合膜 32 在组成上包括交联粘合剂，所述交联粘合剂是柔性的并且由于其疏水性和不可塑性，提供了针对腐蚀性油墨的良好耐性。如下所述，因为与聚酰亚胺表面的部分发生反应，交联粘合剂还提供了对聚酰亚胺类薄膜(例如，介质层 16a 和载体膜 34)的良好粘合力。

[0022] 载体膜 34 是具有一层或多层的聚合物薄膜，并且提供额外的保护防止暴露于油墨中。适用于载体膜 34 的材料包括柔性聚合物薄膜形成材料，例如聚酰亚胺，聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚芳酰胺、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、乙烯-三氟氯乙烯、聚醚砜、聚偏氟乙烯、多氟化乙烯-丙烯、全氟烷氧基类化合物、聚砜、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯以及它们的组合。尤其适用于载体膜 34 的材料例子包括聚酰亚胺、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚芳酰胺以及它们的组合。

[0023] 可以处理载体膜 34 的任一面来增加粘合膜 32 和载体膜 34 之间的粘合力。适用的处理技术包括闪光灯处理、电晕处理、等离子处理、火焰处理、化学处理(例如，氧化剂和蚀刻剂)以及它们的组合。

[0024] 粘结层 36 是第二层粘合膜，用来将载体膜 34 固定到笔主体 12。适用于粘结层 36 的材料包括一种或多种粘合剂，它们是熔融可流动的、压敏的或其组合。适用于粘结层 36 的材料例子包括丙烯酸酯、聚氨酯、硅氧烷、环氧树脂、橡胶型粘合剂(例如，天然橡胶、聚异戊二烯、聚异丁烯、丁基橡胶、乙烯-醋酸乙烯及热塑性橡胶)以及它们的组合。粘结层 36 也有利地在笔主体 12 和载体膜 34 之间提供良好的粘合力，并且粘结层是耐油墨的，降低了夹层剥离的风险。

[0025] 与图 3A 中示出的相比，图 3B 为在图 2 中截面 3-3 的截面图的可供选择的夹层取向。如图 3B 所示，用保护层 122 替代保护层 22，其中保护层 122 与保护层 22 类似，但是不包括粘结层 36。同样地，保护层 122 没有直接粘结到笔主体 12，并且柔性电路 16/保护层 122 可以通过热堆叠或以其它机械方式靠着笔主体 12 保留。在此实施例中，保护层 122 也保护柔性电路 16 中的导电轨迹 26 免受腐蚀性油墨的侵蚀。

[0026] 与图 3A 和 3B 示出的相比，图 3C 为图 2 中截面 3-3 的截面图的另一个可供选择的夹层取向。如图 3C 所示，柔性电路 16 和保护层 122 相对于图 3A 和 3B 中示出的取向

是倒置的。同样地，介质层 16a 的表面 18 通过粘结层 36 粘结到笔主体 12。保护层 122 也保护柔性电路 16 中的导电轨迹 26 免受腐蚀性油墨的侵蚀。另外，在此实施例中，载体膜 34 是外部薄膜，因此提供保护免受载体膜 34 外部的研磨、化学和热条件的影响。在此实施例中，接触点 20（未示出）的盲孔 28（未示出）延伸经过粘合膜 32 和载体膜 34，而不是介质层 16a。

[0027] 在图 3C 中示出的可供选择的布置方式中，可以去掉粘结层 36。在这种情况下，介质层 16a 被直接设置成靠着笔主体 12。柔性电路 16/ 保护层 122 然后可以热堆叠或其它机械方式靠着笔主体 12 保留。

[0028] 关于上面图 3A-3C 中示出的所有实施例，粘合膜 32 有利地具有这样的层厚，即封装导电轨迹 26 并且在柔性电路 16 和载体膜 34 之间提供良好的粘合力。粘合膜 32 的层厚一般来讲取决于导电轨迹 26 的层厚，其范围可以从约 1 微米（如对于非喷墨应用）到约 100 微米。商用喷墨印刷机墨盒的导电轨迹的典型层厚在约 25 微米到约 50 微米的范围内。粘合膜 32 的适用层厚通常为导电轨迹 26 层厚的至少约 1.5 倍，并且尤其适用层厚至少为导电轨迹 26 层厚的至少约 2 倍。粘合膜 32 的适用层厚的例子在约 1 微米到约 300 微米的范围内，并且尤其适用层厚在约 50 微米到约 100 微米的范围内。类似地，对于载体膜 34 和粘结层 36 中的每一个，适用层厚的例子在约 10 微米到约 100 微米的范围内。

[0029] 粘合膜 32 的交联粘合剂衍生自“可交联前体”，所述可交联前体包括环氧化芳族双烯 (EAD) 嵌段共聚物和热固化剂。基于可交联前体的总重，在可交联前体中的 EAD 嵌段共聚物的适用浓度在约 75.0% 到约 99.9% 的范围内，并且尤其适用浓度在约 95.0% 到约 99.9% 的范围内。基于可交联前体的总重，在可交联前体中的热固化剂的适用浓度在约 0.1% 到约 25.0% 的范围内，并且尤其适用浓度在约 0.1% 到约 5.0% 的范围内。本文所讨论的所有浓度百分数都是指重量%。

[0030] EAD 嵌段共聚物包括 (i) 由芳族乙烯基化合物的聚合反应衍生而来的芳族聚合物嵌段，和 (ii) 由具有一个或多个共轭双键的第二化合物的聚合反应衍生而来的双烯聚合物嵌段，其中聚合物主链双键至少部分地被环氧化。芳族乙烯基化合物相对于第二化合物的适用共聚重量比在约 20 : 80 到约 70 : 30 的范围内，并且尤其适用共聚重量比在约 30 : 70 到约 50 : 50 的范围内，并且更加适用共聚重量比为约 40 : 60。

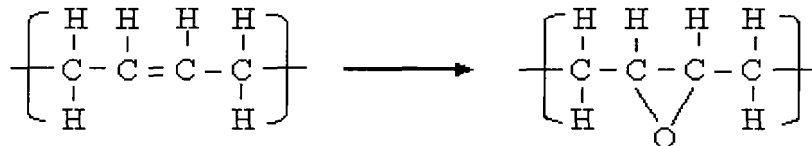
[0031] EAD 嵌段共聚物的适用数均分子量 (M_n) 在约 5,000 到约 600,000 的范围内，并且尤其适用数均分子量在约 10,000 到约 500,000 的范围内。适用分子量分布（即重均分子量 (M_w) 与数均分子量的比率 (M_w/M_n)) 包括小于约 10 的分子量分布。EAD 嵌段共聚物的分子结构可以是直链的、支链的、放射型的以及它们的组合。

[0032] 适用于形成芳族聚合物嵌段的芳族乙烯基化合物的例子包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、对甲基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、2, 4-二甲基苯乙烯、3, 5-二乙基苯乙烯、1, 1-二苯基苯乙烯、2, 4, 6-三甲基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、3-甲基-5-正己基苯乙烯以及它们的组合。尤其适合形成芳族聚合物嵌段的芳族乙烯基化合物的例子包括苯乙烯。

[0033] 适用于形成双烯聚合物嵌段的化合物的例子包括具有共轭双键的化合物，例如丁二烯、异戊二烯、1, 3-戊二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、戊间二烯、3-丁

基-1, 3-辛二烯、1-苯基-1, 3-丁二烯、1, 3-辛二烯、4-乙基-1, 3-己二烯以及它们的组合。尤其适用于形成双烯聚合物嵌段的化合物的例子包括丁二烯、异戊二烯、戊间二烯以及它们的组合。如上所述, 双烯聚合物嵌段的聚合物主链双键至少部分被环氧化。丁二烯聚合物嵌段的聚合物主链双键被环氧化的例子表示如下:

[0034]



[0035] EAD 嵌段共聚物的适用环氧当量的例子在约 100 到约 2,200 的范围内, 并且尤其适用环氧当量在约 100 到约 1,300 的范围内。

[0036] EAD 嵌段共聚物可以用 (例如) 结构 $(A-B)_x A$ 、 $(B-A)_x$ 和 $(A-B)_4 Si$ 表示, 其中 A 为芳族聚合物嵌段, B 为双烯聚合物嵌段, 并且 x 是嵌段共聚物分子中的 A-B 基团的数量。可以对环氧化苯乙烯-双烯嵌段共聚物中余下的不饱和键进行部分或全部氢化。作为另外一种选择, 可以在双烯聚合物嵌段的环氧化前进行部分氢化。适用 EAD 嵌段共聚物的例子包括氢化和未氢化的环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 其可以商品名 “EPOFRIEND AT-501”、“EPOFRIEND A1020”、“EPOFRIEND A1010” 和 “EPOFRIEND A1005” 从大赛璐化学工业株式会社 (Daicel Chemical Industries LTD) (日本大阪) 商购获得。

[0037] 使 EAD 嵌段共聚物交联的适用热固化剂包括使环氧官能团化合物交联的适用试剂, 并且所述试剂要在可交联前体发生混合的温度点是热稳定的。期望用热固化剂引发 EAD 嵌段共聚物的交联, 因为载体膜 34 可抑制紫外线辐射、电子束辐射、或要求光引发剂的其它类型的辐射的透射。同样地, 载体膜 34 另外也会减少或抑制 EAD 嵌段共聚物的光引发交联。

[0038] 也期望通过选择热固化剂来提供适度的引发温度, 此温度要足够高以抑制过早的交联, 但也要足够低以防止柔性电路 16 和载体膜 34 暴露在过高的温度下。这类过高的温度会使柔性电路 16 和载体膜 34 的材料降解。热固化剂提供的适用引发温度的例子在约 60°C 到约 150°C 的范围内, 并且尤其适用引发温度在约 60°C 到约 130°C 的范围内, 并且更加适用温度在约 70°C 到约 90°C 的范围内。但应注意, 如果需要, 提供适度的引发温度的热固化剂可以在更高的温度引发, 以增加交联反应速率。

[0039] 适用于可交联前体的热固化剂的例子包括脂族和芳族伯胺和仲胺 (例如, 二(4-氨基苯基)砒、二(4-氨基苯基)醚、苄二胺 (例如, 9, 9-双(氨基苯基)氟和 2, 2-双(4-氨基苯基)丙烷))、脂族和芳族叔胺 (例如, 二甲基氨基丙胺和咪唑 (如甲基咪唑和吡啶))、季铵盐 (例如, 吡啶鎓盐 (如 N-甲基-4-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐)、铈盐、六氟铈酸 (SBF_6) 四价盐、二芳基碘鎓六氟铈酸盐、三氟甲磺酸的胺盐、三氟化硼络合物 (例如, $BF_3 \cdot Et_2O$ 和 $BF_3 \cdot H_2NC_2H_5OH$)、胍 (例如, 脂胍)、胍 (例如, 四甲基胍和双脒胺/氰胍)、含有两个或更多个羧酸基团的化合物、含有一个或多个羧酸酐基团的化合物以及它们的组合。热固化剂也可以包括促进剂 (例如, 咪唑) 和催化剂 (例如, 吡啶鎓; 喹啉鎓; 咪唑鎓; 烷基、芳基和烷芳基铵盐; 烷基、芳基和烷芳基膦盐; 以及它们的组合)。适用市售的热固化剂的例子包括那些可以商品名 “NACURE XC-7231”、

“NACURE A233”和“K-PURE TAG-2678”从金氏工业公司 (King Industries, Inc.) (康涅狄格州诺沃克) 商购获得的热固化剂。

[0040] 在本发明的另一个实施例中, 可以使用双硫化体系, 即除使用阳离子热固化剂外, 还使用自由基固化剂。如果用来附到保护层上的粘合剂暴露在高温下 (如在层合工艺中), 高温可以将粘合剂软化到一定程度, 使水分从聚酰亚胺电路和聚酰亚胺保护层中释放出来, 致使粘合剂中形成气泡。通过在粘合剂中使用仲自由基固化剂, 典型的是通过苯乙烯-丁二烯聚合物的丁二烯相中可用的乙烯基, 进行附加的聚合物交联。环氧化后, 这些活性的乙烯基保留在丁二烯链段中, 并因此可根据自由基机理进行交联。这一附加交联增加粘合剂的弹性模量, 从而抑制粘合剂中由水分引起的气泡的形成。

[0041] 适用自由基固化剂包括但不限于过氧化物固化剂, 例如过氧化二枯基, 例如那些可以商品名 LUPEROX DCP 得自阿科玛公司 (Arkema, Inc.) (宾夕法尼亚州费城) 或以商品名 DICUP 得自 GEO 特种化学品公司 (GEO Specialty Chemicals) (印第安那州拉斐特); 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己炔-3, 例如那些可以商品名 LUPEROX 130 得自阿科玛公司 (Arkema, Inc.) 或者以商品名 TRIGONOX 145 得自阿克苏诺贝尔聚合物化学品公司 (伊利诺伊州芝加哥); 二叔丁基过氧化物, 例如那些可以商品名 TRIGONOX B 得自阿克苏诺贝尔聚合物化学品公司; 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷, 例如那些可以商品名 LUPEROX 101 得自阿科玛公司 (Arkema, Inc.) 或者以商品名 TRIGONOX 101 得自阿克苏诺贝尔聚合物化学品公司; 叔丁基枯基过氧化物, 例如那些可以商品名 LUPEROX 801 得自阿科玛公司 (Arkema, Inc.) 或者以商品名 TRIGONOX T 得自阿克苏诺贝尔聚合物化学品公司; 双(叔丁基过氧基异丙基)苯, 例如那些可以商品名 LUPEROX F 得自阿科玛公司 (Arkema, Inc.), 或者以商品名 PERKADOX 14 得自阿克苏诺贝尔聚合物化学品公司, 或者以商品名 VULCUP 得自 GEO 特种化学品公司 (GEO Specialty Chemicals); 4, 4-二叔丁基过氧-N-丁基戊酸盐, 例如那些可以商品名 LUPEROX 230 得自阿科玛公司 (Arkema, Inc.) 或者以商品名 TRIGONOX 17 得自阿克苏诺贝尔聚合物化学品公司; 以及 1, 1-二叔丁基过氧基-3, 3, 5-三甲基环己烷, 例如那些可以商品名 LUPEROX 231 得自阿科玛公司 (Arkema, Inc.) 或者以 TRIGONOX 29 得自阿克苏诺贝尔聚合物化学品公司。

[0042] 适用自由基固化剂用量在从 0.05 重量%到 5 重量%的范围内。这些自由基固化剂的典型固化温度在约 150°C 到约 195°C 的范围内, 但可以升高温度加快固化速度。

[0043] 可交联前体也可以包括附加材料以改进其它物理特性。适用附加材料的例子包括稳定剂 (例如, 紫外线、热和氧化稳定剂)、触变剂、颜料、增塑剂、填充剂 (例如, 二氧化硅和其它微米级和纳米级颗粒)、增强材料、增粘剂、聚苯醚、含环氧基的活性预聚物和稀释剂以及多羟基化合物。在授予 Clough 等人的美国专利 No.6,294,270 中公开了适用聚苯醚、含环氧基的活性预聚物和稀释剂以及多羟基化合物的例子。

[0044] 可交联前体可以通过混合组分 (例如, EPD 嵌段共聚物、热固化剂和任何附加材料) 来形成。可以使用溶剂 (例如, 乙酸乙酯和 / 或甲苯) 进行此混合以大体上形成“前体溶液”。基于前体溶液的总重, 前体溶液中适用可交联前体浓度在约 5% 到约 90% 的范围内, 并且尤其适用可交联前体浓度在约 5% 到 40% 的范围内。期望在足够低的温度下进行混合 (例如, 辊和叶轮混合), 以防止过早的热交联。根据溶剂中材料的溶解

度，可能需要混合几天来基本上形成溶液。所得的前体溶液包含可交联前体和溶剂，然后可用过滤器过滤，例如 20 微米绝对滤筒来移除大的颗粒和低聚物。

[0045] 图 4 是流程图，示出形成与印刷笔 10 一起使用的柔性电路 16 和保护层 22 的方法（称为“方法 38”）。如图所示，方法 38 包括步骤 40-52，该方法首先涉及处理载体膜 34 的每个表面，以便增加载体膜 34 的粘合特性（步骤 40）。如上所述，适用处理技术包括闪光灯处理、电晕处理、等离子处理、火焰处理、化学处理以及它们的组合。然后将前体溶液（它随后将被用来形成粘合膜 32）涂覆到载体膜 34 的一侧表面上（步骤 42）。此步骤可以采用多种技术执行，例如手涂、刮涂、挤出和湿润浇注，并且期望在低温下进行。适用的氮电晕处理技术的例子在 PCT 专利申请 No.PCT/US2005/023670 中公开。

[0046] 然后移除前体溶液的溶剂，以提供在载体膜 34 上涂覆的可交联前体（步骤 44）。可将前体溶液暴露在室温下，或者适度加热充足时间，以便将溶剂基本蒸发，来将溶剂移除。期望选择蒸发溶剂的温度基本上低于热固化剂的引发温度。63 微米干燥层厚的适用干燥条件实例，包括在约 52°C（约 125° F）条件下进行两分钟干燥循环，随后在约 60°C（约 140° F）条件下进行四分钟干燥循环。在储运期间，可随后在可交联前体上放置临时性保护膜（例如，聚乙烯）。

[0047] 然后将柔性电路 16 在与载体膜 34 相对的情况下层合在可交联前体上（步骤 46）。这涉及在几个点上使用热探针（例如，烙铁或热点焊工具）将可交联前体 / 载体膜 34 点焊到柔性电路 16 上，使导电轨迹 26 靠着可交联前体设置。然后在约 110°C（约 230° F）到约 121°C（约 250T）的温度范围内，按照约 15 厘米 / 分钟（cm/min）（约 6 英寸 / 分钟）到约 45cm/min（约 18 英寸 / 分钟）的线性速度范围，以及约 310 千帕（约 45 磅 / 平方英寸（psi））到约 415 千帕（约 60psi）的活塞压强范围，用热滚筒层合机（可以商品名“XL120”层合机从西马格南公司（Western Magnum）（加利福尼亚州埃尔塞贡多（El Segundo））商购获得）压缩所得的多层薄膜。

[0048] 作为另一种选择，可以采用压板层合机进行层合，压板层合机包括一对加热台板，用这对加热台板将可交联前体 / 载体膜 34 和柔性电路 16 压缩到一起。适用台板加热温度包括上述滚筒层合机的加热温度。

[0049] 层合使可交联前体与内表面 24 和导电轨迹 26 的尺寸贴合，由此将导电轨迹 26 封装并绝缘。也期望在真空条件下（例如，小于约 0.1 托）进行层合，以减少柔性电路 16 和可交联前体之间的滞留空气。根据所使用的热固化剂，层合温度可以升高到足够高以引发可交联前体的热交联。同样，可交联前体可以在层合处理期间开始交联以便形成粘合膜 32。

[0050] 在层合处理期间，通常将可交联前体的多余部分从柔性电路 16 和载体膜 34 的侧边缘挤出。在可交联前体完全交联形成粘合膜 32 之前，可以利用溶剂移除多余部分（步骤 48）。它示出了使用热固化剂的另一个有益效果。将柔性电路 16 层合到可交联前体和载体膜 34 时，可在基本上不产生固化的条件下，将可交联前体引导流过并封装轨迹 26。这样允许在可交联前体完全固化前移除可交联前体的多余部分，并且增加移除多余部分的容易程度。

[0051] 移除可交联前体的多余部分可以使用溶剂显影器。适用于进行该工艺的市售的溶剂显影器包括商品名为“PROBIMER 450M”、可得自施密德斯坎普公司

(Schmiedeskamp)(德国)的显影器,其包括一系列溶剂喷雾室和非加热干燥区域。这种处理溶剂的暴露条件可随选用的溶剂、喷雾压强、温度、暴露时间和粘合剂层 32 的层厚而变。使用溶剂显影器的适用处理条件的例子包括以约一巴的喷雾压强和约 80°C 的温度,将溶剂(例如,乙基己基乙酸酯)初始喷射到层合薄膜(具有约 62 微米的初始可交联前体厚度),并且暴露时间范围为约 30 秒到约 2 分钟。然后可以一巴的喷雾压强将第二溶剂(例如,2-丁内酯)喷射到此层合薄膜上,暴露时间范围为约五秒到约一分钟。然后该层合薄膜可以用水冲洗并进行干燥。这样就彻底移除了可交联前体的多余部分,而基本上没有拉底现象。

[0052] 通过将可交联前体在热固化剂的引发温度下暴露充足的时间以基本上完成交联,以此使可交联前体完全交联(步骤 50)。这样就会形成粘附到柔性电路 16 和载体膜 34 上的粘合膜 32。如上所述,对于薄膜(例如聚酰亚胺类的薄膜),可交联前体也可以与薄膜的表面部分反应,以此增加粘合强度。然后将粘结层 36 施加到载体膜 34 的暴露表面上或笔主体 12 的表面上,可以将载体膜 34 固定到印刷笔 10 的笔主体 12,并且载体膜 34 布置在粘结层 36 上(步骤 52)。可以将粘结层 36 作为热熔粘合剂或压敏粘结剂施加,从而将载体膜 34 粘附到笔主体 12 上。所得的电路制品是柔性并且耐油墨的,将它固定到笔主体 12 上以提供可长期使用的油墨分配机构。

[0053] 实例

[0054] 本发明在以下实例中进行更加具体的描述,这些实例仅仅旨在举例说明,因为对于本领域的技术人员,本发明范围内的众多修改和变型将是显而易见的。除非另有注明,以下实例报告的所有份数、百分比和比率均按重量计,并且例子中的所有试剂是从或可从下述化学品供应商处获得,或者可用常规技术合成。

[0055] 实例 1 和比较例 A-E

[0056] 按照以下工序制备实例 1 的电路制品,该电路制品具有柔性电路和用粘合膜粘附的对应的保护层。通过合并 140 克的环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(可以商品名“EPOFRIEND AT-501”从大赛璐化学工业株式会社(日本大阪)商购获得)、1.4 克的六氟锑酸四价盐(可以商品名“NACURE XC-7231”从金氏工业公司(King Industries, Inc.)(康涅狄格州诺沃克)商购获得)和 329 克 99% 的乙酸乙酯溶剂,制备粘合膜前体溶液。组分在滚筒混合机中混合 24 小时。然后使用 20 微米绝对过滤器以 415 千帕(60psi)对所得的溶液进行压滤,以产生基本上不含大的污染物颗粒、凝胶和低聚物的前体溶液。

[0057] 使用手涂装置以 381 微米(15 密耳)的涂覆间隙,将此粘合剂前体溶液涂覆到未经处理的 25 微米聚萘二甲酸乙二酯薄膜上(可以商品名“TEONEX Q51”PEN 薄膜从杜邦帝人商购获得)。将带涂层的薄膜在室温下放置一小时,以让乙酸乙酯溶剂挥发晾干薄膜,接着在对流烘箱中以 55°C 烘焙 20 分钟。这使得可交联粘合剂前体涂覆在 PEN 载体膜上。

[0058] 然后将此带涂层的薄膜层合在交指测试电路上,以使得可交联前体被设置成靠着电路的导电轨迹。交指测试电路采用的导电轨迹,其宽度为 75 微米,轨迹间距为 75 微米,厚度为 35 微米以及节距为 150 微米。层合涉及用热探针在几个点上将带涂层的薄膜点焊到电路上,以使得电路的导电轨迹被设置成靠着可交联粘合剂前体。然后以 30 厘米/分钟(1 英尺/分钟)的线速度、110°C(230°F)的层压温度和 415 千帕(60psi)

的活塞压强，用热滚筒层合机（可以商品名“XL120”层合机从西马格南公司（Western Magnum）（加利福尼亚州埃尔塞贡多（El Segundo））商购获得）压缩所得的多层薄膜。通过在 130℃ 烘焙层合薄膜 30 分钟以实现可交联粘合剂前体的最终固化，就会形成实例 1 的电路制品。

[0059] 比较例 A 是电路制品，具有覆盖在柔性电路上的热熔融乙基乙酸乙烯（EVA）薄膜，如在授予 Rohloff 等人的 PCT 专利公布 No.WO98/55316 中所公开的制品。比较例 B 是电路制品，具有覆盖在柔性电路上的光成像薄膜，如在授予 Imken 等人的美国专利 No.6,489,042 中所公开的制品。比较例 C 是电路制品，具有覆盖在柔性电路上的带有热固化丙烯酸系粘合剂的聚酰亚胺薄膜，并且它可以商品名“PYRALUX”从杜邦公司商购获得。比较例 D 是电路制品，具有覆盖在柔性电路上的光成像丝网印刷环氧树脂酯薄膜，并且它可以商品名“FLEX NPR-80/ID431”从日保丽公司（日本）商购获得。比较例 E 是电路制品，具有覆盖在柔性电路上的丝网印刷热固化环氧树脂薄膜，并且它可以商品名“CCR-232”从朝日新闻公司（Asahi Shimbun Company）（日本）商购获得。

[0060] 按照以下工序，采用通电油墨浸没试验分别测量实例 1 和比较例 A-E 中的电路制品的耐油墨性。将电路制品浸渍在保持在 70℃ 的油墨环境中（包含溶剂、颜料、电解质和水）。在导电轨迹的相邻平行线之间施加 30 伏的偏压。当放置在油墨环境，特别是在高温条件下，电偏压将使覆盖在导电轨迹上的材料的失效速度加快。通过描述一组电路的时间残存率来量化性能。评估实例 1 和比较例 A-E 的电路制品，将失效定义为相邻轨迹之间的电流泄漏超过 10 微安的时刻。对实例 1 和比较例 A-E 中的每一个都使用 10 个电路制品进行通电油墨浸没试验。根据对 10 个试样的研究，表 1 给出了“平均失效时间”和“最长残存时间”。

[0061] 表 1

[0062]

| 实例 | 平均失效时间（小时） | 最长残存时间（小时） |
|-------|------------|------------|
| 实例 1 | 2338 | 3181 |
| 比较例 A | 524 | 1113 |
| 比较例 B | 315 | 557 |
| 比较例 C | 23 | 31 |
| 比较例 D | 5 | 17 |
| 比较例 E | 7 | 11 |

[0063] 表 1 中的数据示出本发明的电路制品呈现良好的耐油墨性。如表所示，实例 1 的电路制品的平均失效时间比较例 A-E 的电路制品的平均失效时间至少大四倍。实例 1 电路制品的最早失效时间出现在第 1907 小时。

[0064] 图 5 是实例 1 和比较例 A-E 的电路制品残存百分比与时间（小时）的关系图。如图所示，超过 1500 小时后，实例 1 的电路制品保留约 100% 残存，这明显大于比较例 A-E 的电路制品的各个结果。因此，本发明的电路制品呈现良好的耐油墨性，能与喷墨印刷笔一起使用较长时间。

[0065] 实例 2

[0066] 按照以下工序制备实例 2 的电路制品，该电路制品具有柔性电路和用粘合膜粘附的对应的保护层。根据实例 1 中所讨论的工序，制备涂覆可交联粘合剂前体的 PEN 载体膜，并将其层合在交指测试电路上。然而，在最终固化前，使实例 2 的电路制品经过溶剂显影器（以商品名“PROBIMER 450M”显影器得自施密德斯坎普公司（Schmiedeskamp））来移除可交联前体的多余部分。首先用乙基己基乙酸酯以一巴的喷雾压强和 80℃ 的温度喷射电路制品一分钟。接着用 2-丁内酯以一巴的喷雾压强喷射电路制品 15 秒。然后用水冲洗电路制品并干燥。

[0067] 所得的制品已彻底地移除了可交联粘合剂前体的多余部分，并且显示出基本上没有对 PEN 载体膜产生拉底现象。如上所述，可按照可控比率对可交联前体进行热固化。这就允许在可交联粘合剂前体完全固化前移除可交联前体的多余部分，并且增加移除多余部分的容易程度。

[0068] 实例 3

[0069] 实例 3 的电路制品具有柔性电路和用粘合膜粘附的对应的保护层，该电路制品以与实例 1 中相同的方式制备，不同的是在可交联粘合剂前体溶液中添加 1 重量% 的过氧化二枯基，在此前体溶液上涂覆 25 微米的聚酰亚胺薄膜（可以商品名 UPILEX S 从宇部株式会社（日本）商购获得），以及以 175℃ 的温度烘焙层合薄膜以实现可交联粘合剂前体的最后固化。为了限制可交联前体的氧化，在氮气环境下进行烘焙，采用从室温到 175℃ 的 30 分钟的渐变并在 175℃ 保持一小时。溶液制备、涂覆、干燥和层合的所有其它步骤与实例 1 中的相同。随后用台板压机在 280℃ 以 40psi 处理实例 3 的电路制品约 2 秒钟。在粘合剂层中没有观察到气泡。

[0070] 按照与实例 3 相同的方式制备电路制品，不同的是在制备可交联粘合剂前体溶液时不加入过氧化二枯基固化剂。在低至 240℃ 的温度处，粘合剂会因聚酰亚胺薄膜中的水分形成气泡。

[0071] 实例 4 和 5

[0072] 根据以下工序制备实例 4 的粘合膜，该薄膜适合将柔性电路粘附到对应的保护层上以便形成电路制品。通过合并 140 克的环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物（可以商品名“EPOFRIEND AT-501”从大赛璐化学工业株式会社（日本大阪）商购获得）、0.7 克的六氟锑酸四价盐（可以商品名“NACURE XC-7231”从金氏工业公司（King Industries, Inc.）（康涅狄格州诺沃克）商购获得）和 329 克 99% 的乙酸乙酯溶剂，制备可交联粘合剂前体溶液。组分在滚筒混合机中混合 24 小时。然后使用 20 微米绝对过滤器以 415 千帕（60psi）对所得的溶液进行压滤，以产生基本上不含大的污染物颗粒、凝胶和低聚物的前体溶液。

[0073] 使用手涂装置以 381 微米（15 密耳）的涂层间隙，将此粘合剂前体溶液涂覆到涂有氟烃的聚酰亚胺薄膜（可以商品名“KAPTON FN”从杜邦帝人商购获得）之上。将

可交联粘合剂前体在室温下放置 24 小时，让乙酸乙酯溶剂挥发晾干薄膜。这样就得到涂有可交联前体的聚酰亚胺隔离膜试样。然后采用表 2 中指明的条件固化可交联前体。

[0074] 以与实例 4 相同的方式制备实例 5，不同的是在实例 4 的可交联粘合剂前体溶液中添加 1%（基于聚合物重量）的过氧化二枯基，它可以商品名“DICUP R”得自 GEO 特种化学品公司（GEO SpecialtyChemical）。此外，如同实例 4，将粘合剂前体涂覆到聚酰亚胺隔离膜上并进行干燥。采用表 2 示出的条件固化可交联前体。将固化的可交联粘合膜从聚酰亚胺隔离膜上小心地剥离下来，从而获得了该固化粘合剂的自立式薄膜。

[0075] 采用张力测试方法 IPC-TM-650Meth 2.4.19，ASTM D-882-97 对实例 4 和 5 中的薄膜试样进行测试，以测定%伸长率和弹性模量。每个试样的宽度和厚度分别为 0.5 英寸和约 0.002 到 0.0025 英寸。标本的标距为 4 英寸，夹点距离为 4 英寸以及夹头速度为 2 英寸 / 分钟。结果在表 2 中示出。

[0076] 表 2

[0077]

| 实例 | 固化温度 (°C) | 固化时间 (分钟) | 固化气氛 | %伸长 | 弹性模量 (kpsi) |
|-----|--------------|--------------|------|-------|----------------|
| 4-1 | 130 | 30 | 空气 | > 150 | 23.5 |
| 5-1 | 130 | 30 | 空气 | > 150 | 21.8 |
| 4-2 | 175 | 60 | 氮气 | > 150 | 17.8 |
| 5-2 | 175 | 60 | 氮气 | 125 | 22.4 |
| 4-3 | 225 | 60 | 氮气 | > 125 | 16.6 |
| 5-3 | 225 | 60 | 氮气 | 85 | 28.9 |

[0078] 张力的结果显示，除阳离子引发剂外引入自由基引发剂，可交联粘合剂前体在激活自由基引发剂的温度（> 150°C）处固化时将产生较高的弹性模量。它还导致较低的伸长率。这两个现象均表明，与只通过环氧官能团进行阳离子固化的可交联粘合剂前体相比，碱性环氧化芳族双烯嵌段共聚物通过残余乙烯基官能团有更大的自由基交联。

[0079] 尽管本发明的描述结合了优选的实施例，本领域技术人员应该认识到，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，在形式和细节上都还可以进行改变。

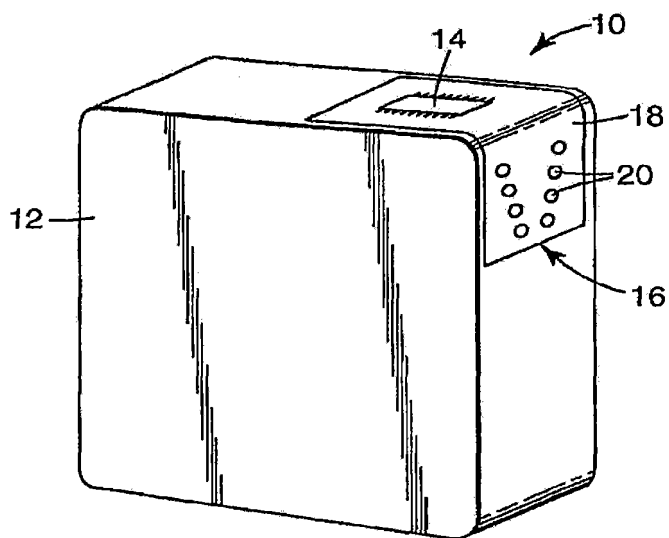


图 1

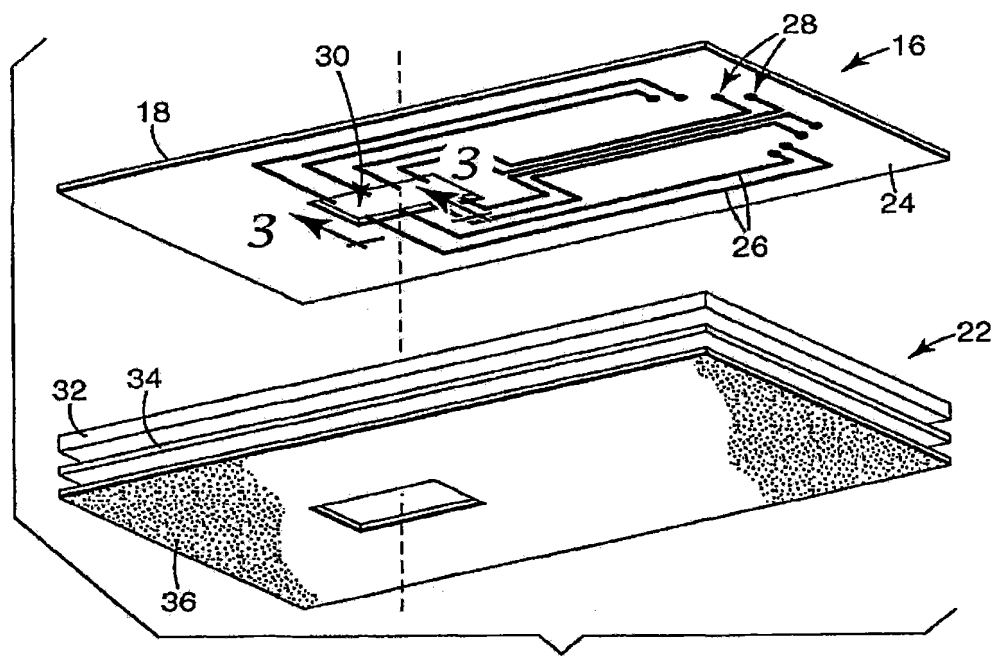


图 2

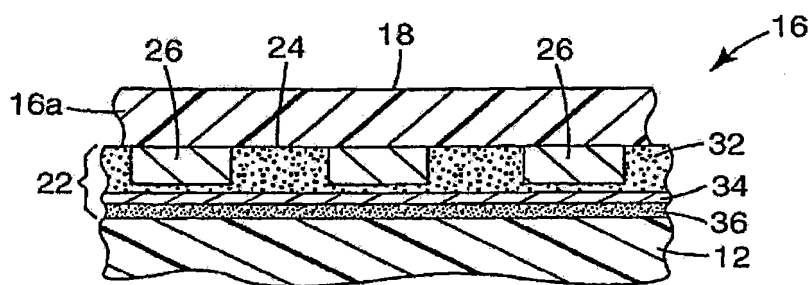


图 3A

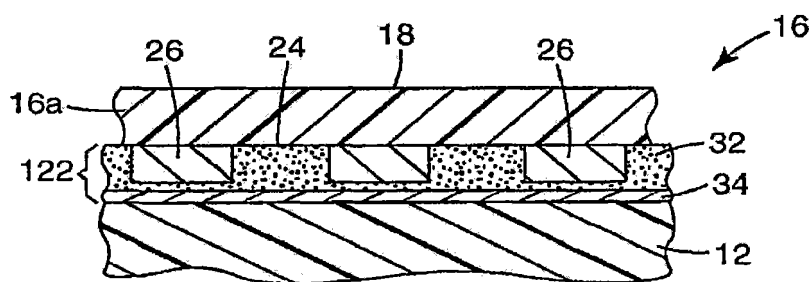


图 3B

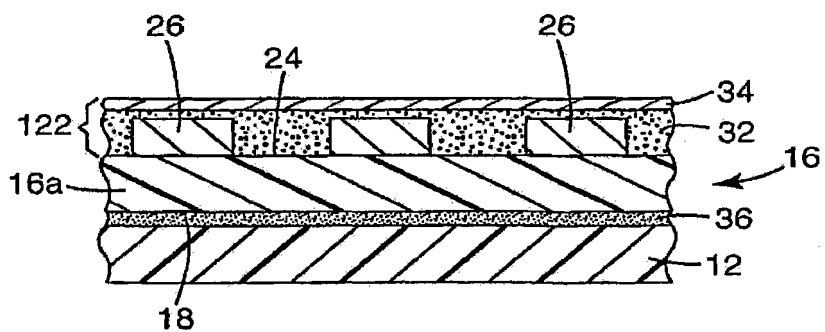


图 3C

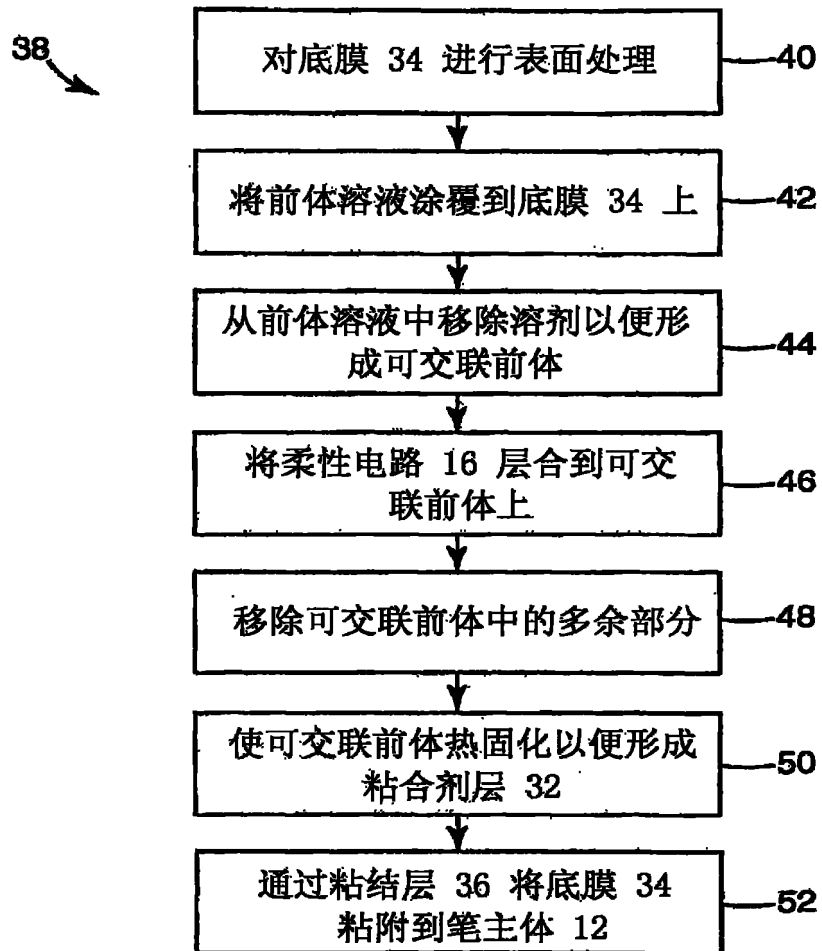


图 4

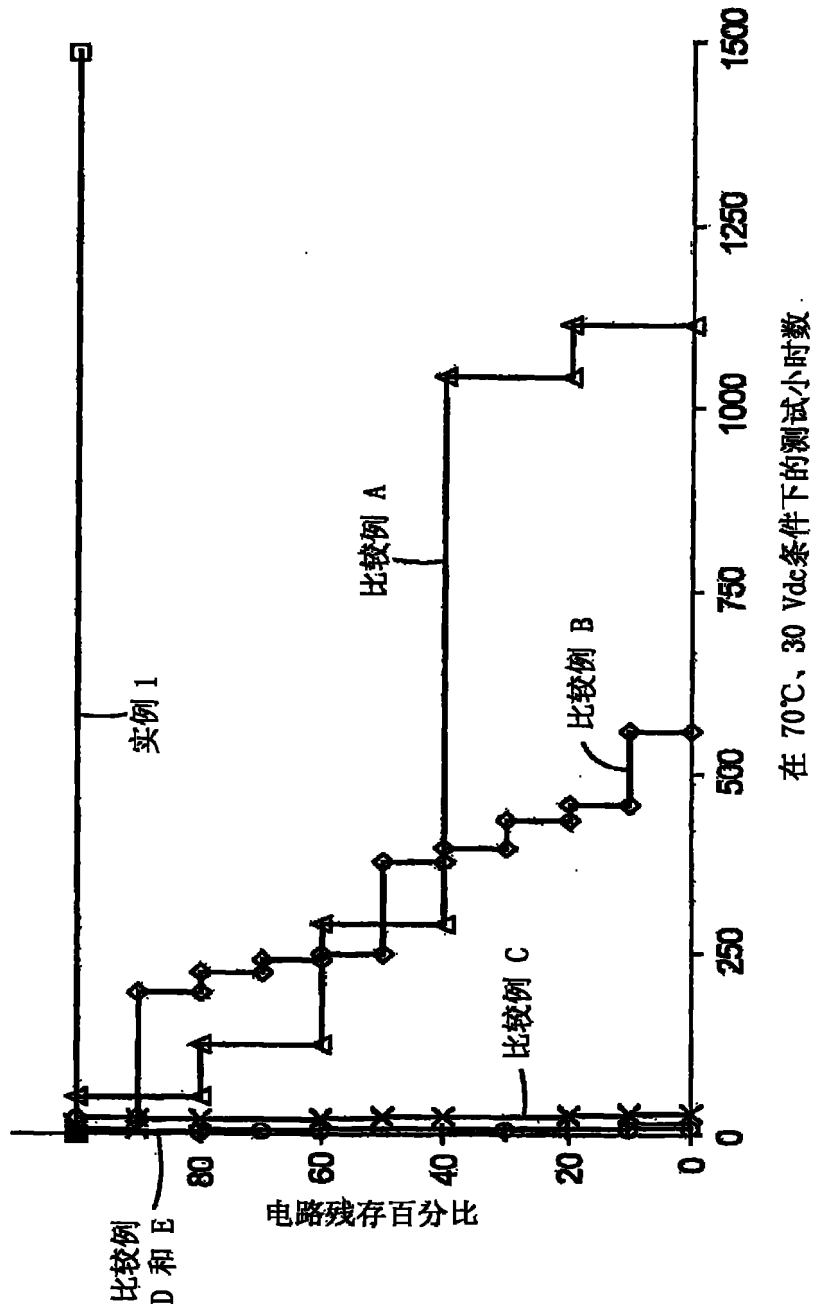


图5