



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101405355 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200780009396. 4

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22) 申请日 2007. 03. 16

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(30) 优先权数据

(51) Int. Cl.

074635/2006 2006. 03. 17 JP

C09D 7/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C09D 7/06 (2006. 01)

2008. 09. 16

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2007/056131 2007. 03. 16

US 2003092862 A1, 2003. 05. 15, 第 168 段,
表 5.

(87) PCT申请的公布数据

US 5824461 A, 1998. 10. 20,

W02007/108550 EN 2007. 09. 27

审查员 童晓晨

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 内田博 井上浩文

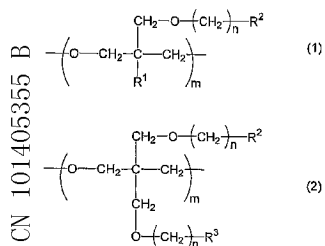
权利要求书 4 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种热固性树脂组合物, 包含 (A) 20-90 质量% 热固性树脂、(B) 10-80 质量% 无机和 / 或有机细粒子和 (C) 0. 1-5 质量% 含氟聚醚, 其中 (C) 是具有式 (1) 或 (2) 氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的聚合物 (式中 m 是 1-100 的整数, n 是 1-6 的整数, R¹ 表示氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基, R² 和 R³ 各自表示具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基, 条件是烷基中存在的至少 50% 氢原子被氟原子取代, 其它氢原子被氢原子、碘原子、氯原子或溴原子取代) 或含由具有氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的单体和具有 2-6 个碳原子的含氧单体组成的共聚物的组合物。



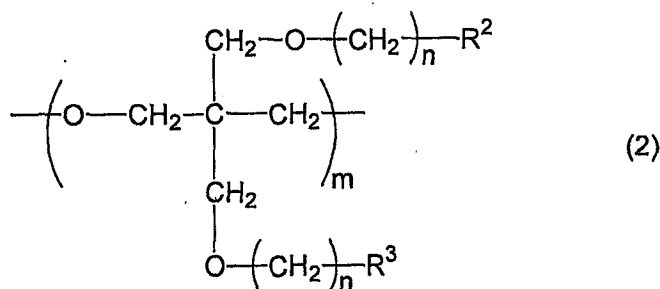
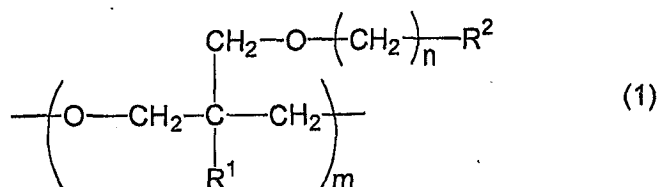
1. 一种热固性树脂组合物, 包含下面组分 (A)-(C) :

- (A) 热固性树脂 ;
- (B) 无机细粒子和 / 或有机细粒子 ; 以及
- (C) 含氟聚醚,

其中热固性树脂 (A) 包含通过使下面物质反应得到的含羧基氨基甲酸酯树脂 :

- (a) 多异氰酸酯化合物 ;
- (b) 多元醇化合物 ;
- (c) 具有羧基的二羟基化合物, 以及, 任选地,
- (d) 单羟基化合物和
- (e) 单异氰酸酯化合物,

其中 (C) 含氟聚醚是具有如下式 (1) 或 (2) 所示氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的聚合物或含由具有氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的单体和具有 2-6 个碳原子的合氧单体组成的共聚物的组合物 :



式中, m 是 1-100 的整数, n 是 1-6 的整数, R^1 表示氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基, R^2 和 R^3 各自独立地表示具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基, 条件是烷基中存在的至少 50% 氢原子被氟原子取代, 其它氢原子仍为原来的氢原子或被碘原子、氯原子或溴原子取代。

2. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物, 其中热固性树脂作为组分 (A), 无机细粒子和 / 或有机细粒子作为组分 (B) 以及含氟聚醚作为组分 (C) 的混入量基于所述热固性树脂组合物总量如下 :

- (A) 20-90 质量% ;
- (B) 10-80 质量% ; 和
- (C) 0.1-5 质量%,

其中热固性树脂组合物的各组分含量之和为 100 质量%。

3. 如权利要求 2 所述的热固性树脂组合物, 其中热固性树脂作为组分 (A), 无机细粒子和 / 或有机细粒子作为组分 (B) 以及含氟聚醚作为组分 (C) 的混入量基于所述热固性树脂组合物总量如下 :

(A) 40-90 质量% ;

(B) 10-60 质量% ;和

(C) 0.1-5 质量% ,

其中热固性树脂组合物的各组分含量之和为 100 质量%。

4. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中式 (1) 和 (2) 中的 m 表示 2-30 的整数。

5. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中式 (1) 和 (2) 中 R^2 和 R^3 所表示的具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基中所存在的至少 75% 氢原子被氟原子取代。

6. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中式 (1) 和 (2) 中, m 是 2-30 的整数, n 是 1-3 的整数, R^1 表示甲基或乙基, R^2 和 R^3 表示具有 1-7 个碳原子的直链或支化烷基,并且所述烷基中存在的至少 95% 氢原子被氟原子取代。

7. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中含氟聚醚 (C) 的数均分子量为 300-10000。

8. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中热固性树脂 (A) 包含选自环氧树脂、环氧树脂改性弹性体、氨基甲酸酯树脂、氨基甲酸酯树脂改性弹性体、聚酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂改性弹性体的至少一种树脂组分。

9. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中 (a) 二异氰酸酯化合物、(b) 聚碳酸酯二醇、(c) 二羟基化合物, (d) 单羟基化合物和 (e) 单异氰酸酯化合物的混合摩尔比如下: (a) : ((b)+(c)) = 0.5-1.5 : 1, (b) : (c) = 1 : 0.1-30 ;并且在使用 (d) 的情况下,所述比如下:

((b)+(c)) $\leq$ (a) ;

在使用 (e) 的情况下,所述比如下:

(a) < ((b)+(c)), (e) 的量为基于羟基的摩尔过量数的 0.5-1.5 摩尔倍。

10. 如权利要求 9 所述的热固性树脂组合物,其中 (a) 二异氰酸酯化合物、(b) 聚碳酸酯二醇、(c) 二羟基化合物, (d) 单羟基化合物和 (e) 单异氰酸酯化合物的混合摩尔比如下: (a) : ((b)+(c)) = 0.8-1.2 : 1, (b) : (c) = 1 : 0.3-10 ;而且在使用 (d) 的情况下,所述比如下:

((b)+(c)) $\leq$ (a) ;

在使用 (e) 的情况下,所述比如下:

(a) < ((b)+(c)), (e) 的量为基于羟基的摩尔过量数的 0.8-1.2 摩尔倍。

11. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中用于制备含羧基氨基甲酸酯树脂的多异氰酸酯化合物 (a) 是选自 1,4- 环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二(4- 环己基异氰酸酯)、环己烷-1,3- 二亚甲基二异氰酸酯和环己烷-1,4- 二亚甲基二异氰酸酯的至少一种化合物。

12. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中权利要求 1 中的多元醇化合物 (b) 是选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丁二烯多元醇、两端基羟基化的羟基封端的聚硅氧烷以及在其组分中具有 18-72 个碳原子且除了羟基中所存在的氧之外不再含氧的多元醇化合物的至少一种。

13. 如权利要求 12 所述的热固性树脂组合物,其中权利要求 1 中的多元醇化合物 (b)

是选自聚碳酸酯多元醇和聚内酯多元醇的至少一种。

14. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中含羧基二羟基化合物(c)是 2,2-二羟甲基丙酸或 2,2-二羟甲基丁酸。

15. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中单羟基化合物(d)是选自丙烯酸-2-羟基乙酯、(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、以上(甲基)丙烯酸酯化合物的己内酯加合物或以上(甲基)丙烯酸酯化合物的氧化烯加合物、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(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、烯丙氧基乙醇、1,4-丁二醇单乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚、乙醇酸、羟基新戊酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、2-羟基乙基丙酸、羟基异丁酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇、戊醇、己醇和辛醇的至少一种化合物。

16. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中单异氰酸酯化合物(e)是选自(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯和(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、以上提及的每种(甲基)丙烯酸酯的己内酯或氧化烯加合物、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(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、烯丙醇或烯丙氧基乙醇的二异氰酸酯化合物的单加合物的至少一种化合物。

17. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中含羧基氨基甲酸酯树脂的数均分子量为 1000-100000,酸值为 5-120 mgKOH/g。

18. 如权利要求 17 所述的热固性树脂组合物,其中含羧基氨基甲酸酯树脂的数均分子量为 3000-50000,酸值为 10-70mgKOH/g。

19. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,包含聚环氧化合物作为含羧基氨基甲酸酯树脂的固化剂。

20. 如权利要求 19 所述的热固性树脂组合物,其中固化剂是选自双酚-A、双酚-F 和/或这些树脂的氢化类型的环氧树脂。

21. 如权利要求 20 所述的热固性树脂组合物,其中固化剂是脂环族环氧化合物。

22. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,包含基于热固性树脂组合物总量 5-40 质量%的权利要求 1 中所述的无机和/或有机细粒子(B),其中无机细粒子是选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硫酸钡、滑石、碳酸钙、玻璃粉末和石英粉末的至少一种,有机细粒子是选自环氧树脂粉末、蜜胺树脂粉末、尿素树脂粉末、胍胺树脂粉末、聚酯树脂粉末和硅氧烷粉末的至少一种。

23. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中权利要求 1 中所述的含氟聚醚(C)是环氧化合物、氧杂环丁烷化合物和/或四氢呋喃衍生物和氟代氧杂环丁烷的共聚物。

24. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物,其中热固性树脂(A)包含通过使化合物(a)-(e)反应得到的含羧基氨基甲酸酯树脂。

25. 一种包含权利要求 1-24 中任一项所述的热固性树脂组合物的保护涂层试剂。

26. 用于柔性电路板基板的表面保护膜,包含权利要求 25 所述的保护涂层试剂。

-
27. 一种包含权利要求 1-26 中任一项所述的热固性树脂组合物的永久绝缘保护膜用的油墨。
 28. 一种通过固化权利要求 27 所述的永久绝缘保护膜用油墨而得到的固化制品。
 29. 一种包括权利要求 28 所述的固化制品的电子部件。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于保护涂层 (overcoating), 不使用硅氧烷消泡剂在印刷时仍具有优异防沫性和均涂 (leveling) 性的糊状热固性树脂组合物, 使用该组合物的保护涂层试剂, 使用该试剂的表面保护膜, 用于永久绝缘表面保护膜的油墨, 该组合物的固化制品, 以及使用该固化制品的电子部件。所述树脂组合物可以提供对基板具有优异粘附、柔性、耐翘曲、耐电镀、耐焊接热且在高温和高湿度下具有长期可靠性的柔性电路板。

背景技术

[0002] 常规地, 作为柔性电路的表面保护膜, 已经使用待通过使用粘附剂而施加到具有所期望图案的金属塑膜上, 称为覆层膜 (如聚酰亚胺膜) 的绝缘保护膜类型, 以及通过在丝网印刷方法中施涂 UV 固化或热固化的保护涂层试剂而形成的具有柔性的膜类型, 并且使用热固化保护涂层试剂的后一类型加工性能优异。

[0003] 这种热固性保护涂层试剂的已知例子主要包括基于环氧树脂的那些, 基于丙烯酸树脂的那些, 以及由这些树脂组成的复合型树脂组合物。在大多数情况下, 这种试剂包含通过结合丁二烯骨架、硅氧烷骨架、聚碳酸酯骨架或长链脂族骨架而改性的树脂组合物作为其主要组分, 因此通过使用该试剂, 可以增强柔性, 并且可以抑制因固化收缩引起的翘曲, 同时耐热性、耐化学试剂的性能以及表面保护膜所固有的电绝缘性的降低保持在最低的水平。

[0004] 但是, 随着近来电子器件尺寸和重量的减小, 由于柔性基板趋向于更轻、更薄, 所以用于保护涂层的树脂组合物的柔性和固化收缩性正越来越具有影响。因而, 常规型可固化保护涂层试剂就柔性和因固化收缩引起的翘曲而言不能满足所要求的性能仍是一个问题。

[0005] 如果空气介入用于这种表面保护膜的糊状树脂组合物的制备中, 则产生泡沫 (气泡), 而这导致空隙或针孔的生成。为防止这一点, 一般会在糊状树脂组合物中混入少量的消泡剂。这种消泡性能优异的硅氧烷基消泡剂可以将用于表面保护膜的糊状树脂组合物中存在的泡沫减少到非常少的量, 因此非常有效地防止了空隙和针孔的产生。

[0006] 但是, 硅氧烷基消泡剂与其它树脂的相容性低, 并且具有高的耐热性。因此, 在将器件安装到柔性板上, 再用树脂将该整体密封, 接着将其热固化的过程中, 硅氧烷基消泡剂在用于保护膜的树脂表面上成软泥, 并排斥密封剂, 这样的缺点是结合器件不能被完全密封。

[0007] 而且, 如果在固化用于保护膜的糊状树脂组合物的过程中软泥化出的消泡剂附到内引线等的表面上, 除去该组合物则非常困难; 而且, 内引线与器件的隆起部分之间可能容易发生接触障碍。

[0008] 为了解决这些问题, 日本待审专利申请 No. 2001-590701 公开了一种即使不使用硅氧烷基消泡剂仍很少形成针孔的耐焊接涂料溶液。但是, 该技术即使在条件不匹配程度低的情况下仍造成气泡残留, 这带来太大麻烦而不能工业实施。

[0009] 实际上,不使用硅氧烷基消泡剂在糊状树脂组合物中消泡非常困难。尽管如日本待审专利申请 No. 2003-327913 和 2004-124015 中所述正在研究如何减少硅氧烷基消泡剂的用量,但仍没有提出用于改善的有效溶液。

[0010] 发明公开内容

[0011] 本发明涉及一种用于保护涂层的糊状热固性树脂组合物,使用该组合物的保护涂层试剂,以及使用该试剂的表面保护膜;所述树脂组合物不使用硅氧烷消泡剂在印刷时仍具有优异防沫性和均涂性,还对基板具有优异粘附,具有优异的耐翘曲、柔性、耐电镀、耐焊接热且在高温和高湿度下 具有长期可靠性。

[0012] 为了解决以上问题,本发明人已进行深入研究,结果他们已发现通过在糊状树脂组合物中包含含特定氟的表面活性剂,可以达到以上目的。特别地,通过将具有特定羧基的特定氨基甲酸酯树脂作为热固性树脂与环氧树脂结合,可以获得柔性非常好且电绝缘性优异的用于表面保护膜的糊状树脂组合物。

[0013] 也就是说,本发明涉及下面 1-29 项。

[0014] 1. 一种热固性树脂组合物,包含下面组分 (A)-(C) :

[0015] (A) 热固性树脂 ;

[0016] (B) 无机细粒子和 / 或有机细粒子 ;以及

[0017] (C) 含氟聚醚。

[0018] 2. 如以上项 1 所述的热固性树脂组合物,其中热固性树脂作为组分 (A),无机细粒子和 / 或有机细粒子作为组分 (B) 以及含氟聚醚作为组分 (C) 的混入量基于所述热固性树脂总量如下 :

[0019] (A) 20-90 质量% ;

[0020] (B) 10-80 质量% ;和

[0021] (C) 0.1-5 质量%。

[0022] 3. 如以上项 2 所述的热固性树脂组合物,其中热固性树脂作为组分 (A),无机细粒子和 / 或有机细粒子作为组分 (B) 以及含氟聚醚作为组分 (C) 的混入量基于所述热固性树脂总量如下 :

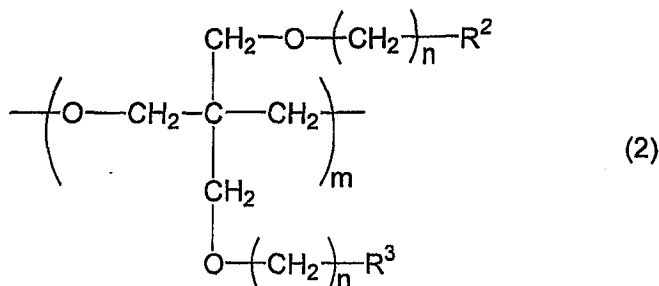
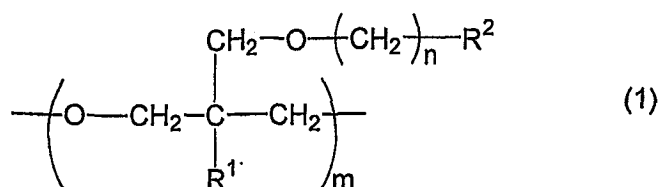
[0023] (A) 40-90 质量% ;

[0024] (B) 10-60 质量% ;和

[0025] (C) 0.1-5 质量%。

[0026] 4. 如以上项 1-3 中任一项所述的热固性树脂组合物,其中 (C) 含氟聚醚是具有如下式 (1) 或 (2) 所示氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的聚合物或含由具有氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的单体和具有 2-6 个碳原子的含氧单体组成的共聚物的组合物 :

[0027]



[0028] (式中, m 是 1-100 的整数, n 是 1-6 的整数, R^1 表示氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基, R^2 和 R^3 各自独立地表示具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基, 条件是烷基中存在的至少 50% 氢原子被氟原子取代, 其它氢原子仍为原来的氢原子或被碘原子、氯原子或溴原子取代。)

[0029] 5. 如以上项 4 所述的热固性树脂组合物, 其中式 (1) 和 (2) 中的 m 表示 2-30 的整数。

[0030] 6. 如以上项 4 所述的热固性树脂组合物, 其中式 (1) 和 (2) 中 R^2 和 R^3 所表示的具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基中所存在的至少 75% 氢原子被氟原子取代。

[0031] 7. 如以上项 4 所述的热固性树脂组合物, 其中在式 (1) 和 (2) 中, m 是 2-30 的整数, n 是 1-3 的整数, R^1 表示甲基或乙基, R^2 和 R^3 表示具有 1-7 个碳原子的直链或支化烷基, 并且所述烷基中存在的至少 95% 氢原子被氟原子取代。

[0032] 8. 如以上项 1-7 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中含氟聚醚 (C) 的数均分子量为 300-10000。

[0033] 9. 如以上项 1-8 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中热固性树脂 (A) 包含选自环氧树脂、环氧树脂改性弹性体、氨基甲酸酯树脂、氨基甲酸酯树脂改性弹性体、聚酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂改性弹性体的至少一种树脂组分。

[0034] 10. 如以上项 1-9 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中热固性树脂 (A) 包含通过使下面物质反应得到的含羧基氨基甲酸酯树脂:

[0035] (a) 多异氰酸酯化合物;

[0036] (b) 多元醇化合物;

[0037] (c) 具有羧基的二羟基化合物, 以及如果需要,

[0038] (d) 单羟基化合物以及

[0039] (e) 单异氰酸酯化合物。

[0040] 11. 如以上项 10 所述的热固性树脂组合物, 其中 (a) 二异氰酸酯化合物、(b) 聚碳酸酯二醇、(c) 二羟基化合物, (d) 单羟基化合物和 (e) 单异氰酸酯化合物的混合摩尔比如下: (a) : ((b)+(c)) = 0.5-1.5 : 1, (b) : (c) = 1 : 0.1-30; 而且在使用 (d) 的情况下, 所述比如下:

[0041] $((b)+(c)) \leq (a)$, 并且优选地 (d) 的量为基于 NCO 基团的摩尔过量数的 0.5-1.5 摩尔倍;

[0042] 在使用 (e) 的情况下, 所述比如下:

[0043] $(a) < ((b)+(c))$, (e) 的量为基于羟基的摩尔过量数的 0.5-1.5 摩尔倍。

[0044] 12. 如以上项 11 所述的热固性树脂组合物, 其中 (a) 二异氰酸酯化合物、(b) 聚碳酸酯二醇、(c) 二羟基化合物, (d) 单羟基化合物和 (e) 单异氰酸酯化合物的混合摩尔比如下: $(a) : ((b)+(c)) = 0.8-1.2 : 1$, $(b) : (c) = 1 : 0.3-10$; 而且在使用 (d) 的情况下, 所述比如下:

[0045] $((b)+(c)) \leq (a)$, 并且优选地 (d) 的量为基于 NCO 基团的摩尔过量数的 0.8-1.2 摩尔倍;

[0046] 在使用 (e) 的情况下, 所述比如下:

[0047] $(a) < ((b)+(c))$, (e) 的量为基于羟基的摩尔过量数的 0.8-1.2 摩尔倍。

[0048] 13. 如以上项 10 所述的热固性树脂组合物, 其中用于制备含羧基氨基甲酸酯树脂的多异氰酸酯化合物 (a) 是选自 1,4- 环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二(4- 环己基异氰酸酯)、环己烷-1,3- 二亚甲基二异氰酸酯和环己烷-1,4- 二亚甲基二异氰酸酯的至少一种化合物。

[0049] 14. 如以上项 10-13 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中以上项 10 中所述的多元醇化合物 (b) 是选自聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚内酯多元醇、聚丁二烯多元醇、羟基封端的聚硅氧烷(两端基羟基化)以及在其组分中具有 18-72 个碳原子且除了羟基中所存在的氧之外不再含氧的多元醇化合物的至少一种。

[0050] 15. 如以上项 10-14 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中以上项 10 中所述的含羧基二羟基化合物 (c) 是 2,2- 二羟甲基丙酸或 2,2- 二羟甲基丁酸。

[0051] 16. 如以上项 10-15 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中以上项 10 中所述的单羟基化合物 (d) 是选自丙烯酸-2- 羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸-2- 羟基乙酯(以下将这两种称为“(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、以上(甲基) 丙烯酸酯化合物的己内酯或氧化烯加合物、甘油二(甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(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、烯丙氧基乙醇、1,4- 丁二醇单乙基醚、环己烷二甲醇单乙基醚、乙醇酸、羟基新戊酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、2- 羟基乙基丙酸、羟基异丁酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇、戊醇、己醇和辛醇的至少一种化合物。

[0052] 17. 如以上项 10-16 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中以上项 10 中所述的单异氰酸酯化合物 (e) 是选自(甲基) 丙烯酰氧基乙基异氰酸酯和(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、以上提及的每种(甲基) 丙烯酸酯的己内酯或氧化烯加合物、甘油二(甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(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、烯丙醇或烯丙氧基乙醇的二异氰酸酯化合物的单加合物的至少一种化合物。

[0053] 18. 如以上项 10-17 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中含羧基氨基甲酸酯

树脂的数均分子量为 1000-100000, 酸值为 5-120mgKOH/g。

[0054] 19. 如以上项 18 所述的热固性树脂组合物, 其中含羧基氨基甲酸酯树脂的数均分子量为 3000-50000, 酸值为 10-70mgKOH/g。

[0055] 20. 如以上项 10-19 中任一项所述的热固性树脂组合物, 包含聚环氧化合物作为含羧基氨基甲酸酯树脂的固化剂。

[0056] 21. 如以上项 20 所述的热固性树脂组合物, 其中固化剂是选自双酚-A、双酚-F 和 / 或这些树脂的氢化类型的环氧树脂。

[0057] 22. 如以上项 21 所述的热固性树脂组合物, 其中固化剂是脂环族环氧化合物。

[0058] 23. 如以上项 1-22 中任一项所述的热固性树脂组合物, 包含基于热固性树脂组合物总量 5-40 质量%的以上项 1 中所述的无机和 / 或有机细粒子 (B), 其中无机细粒子是选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硫酸钡、滑石、碳酸钙、玻璃粉末和石英粉末的至少一种, 有机细粒子是选自环氧树脂粉末、蜜胺树脂粉末、尿素树脂粉末、胍胺树脂粉末、聚酯树脂粉末和硅氧烷粉末的至少一种。

[0059] 24. 如以上项 1-23 中任一项所述的热固性树脂组合物, 其中以上项 1 中所述的含氟聚醚 (C) 是环氧化合物、氧杂环丁烷化合物和 / 或四氢呋喃衍生物和氟代氧杂环丁烷的共聚物。

[0060] 25. 一种包含以上项 1-24 中任一项所述的热固性树脂组合物的保护涂层试剂。

[0061] 26. 用于柔性电路板基板的表面保护膜, 包含以上项 25 所述的保护涂层试剂。

[0062] 27. 一种包含以上项 1-26 中任一项所述的热固性树脂组合物的永久绝缘保护膜用的油墨。

[0063] 28. 一种通过固化以上项 27 所述的永久绝缘保护膜用油墨而得到的固化制品。

[0064] 29. 一种包括以上项 28 所述的固化制品的电子部件。

[0065] 本发明的热固性树脂组合物提供糊状热固性树脂组合物、保护涂层试剂和使用该试剂的表面保护膜, 不使用硅氧烷基消泡剂在印刷时仍具有优异防沫性和均涂性, 还对基板具有优异粘附, 具有优异的柔性、耐翘曲、耐电镀、耐焊接热且在高温和高湿度下具有长期可靠性。

[0066] 实施本发明的最佳方式

[0067] 下面进一步详细解释热固性树脂组合物和用于形成保护膜的材料。

[0068] 本发明是包含下面组分 (A)、(B) 和 (C) 的糊状热固性树脂组合物:

[0069] (A) 热固性树脂;

[0070] (B) 无机细粒子和 / 或有机细粒子; 以及

[0071] (C) 含氟聚醚。

[0072] 优选地, 本发明的热固性树脂组合物通过混合 (A) 热固性树脂、如果需要的话溶剂、作为填料的 (B) 无机和 / 或有机细粒子、作为表面活性剂的 (C) 含氟聚醚、消泡剂和固化加速剂, 将混合物捏合, 并向其中加入固化剂, 由此得到成膜材料而制得。保护膜可以通过其中将成膜材料通过丝网印刷等施加到表面并经过干燥 / 加热的固化方法而得到。

[0073] (A) 热固性树脂

[0074] 作为适用于本发明的 (A) 热固性树脂, 可以采用保护膜用树脂组合物中一般使用的任何热固性树脂。其例子包括环氧基树脂、弹性体改性的环氧基树脂、氨基甲酸酯树脂、

弹性体改性的氨基甲酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、弹性体改性的聚酰亚胺树脂及其改性丙烯酸。可以使用这些树脂中的一种,或者可以联合使用它们中的两种或更多种。

[0075] 对于环氧基树脂,一般联合使用环氧树脂和固化剂。

[0076] 环氧树脂的典型例子包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、苯酚醛清漆环氧树脂、甲酚醛清漆环氧树脂和例如一个分子中具有两个或更多个环氧基团的脂环族环氧树脂的环氧树脂。

[0077] 固化剂的例子包括胺、咪唑、酸酐、酚、季铵盐和含 methyrol 基团的化合物。

[0078] 氨基甲酸酯基树脂的例子包括日本待审专利申请 No. 2000-186248(美国专利 No. 6, 433, 123) 和 H11-071551 中所述的聚丁二烯二醇基聚氨酯树脂。

[0079] 聚酰亚胺基树脂的例子包括日本待审专利申请 No. 2000-302795、2004-137370 和 2004-211055 中所述的聚酰胺酰亚胺树脂以及日本待审专利申请 No. 2004-169042 和 2004-211064 中所述的聚酰亚胺硅氧烷。

[0080] 而且,在使用如下述的特定含羧基氨基甲酸酯树脂作为热固性树脂的情况下,可以获得在固化之后电学特性和柔性仍较好平衡的保护膜用树脂组合物。

[0081] 这种含羧基氨基甲酸酯可以通过使下面物质以下述混合摩尔比彼此反应而合成:

[0082] (a) 多异氰酸酯化合物;

[0083] (b) 多元醇化合物和

[0084] (c) 具有羧基的二羟基化合物,此外如果需要,

[0085] (d) 单羟基化合物和

[0086] (e) 单异氰酸酯化合物。

[0087] (a) 多异氰酸酯化合物

[0088] (a) 多异氰酸酯化合物的特定例子包括 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- 二(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- 苯二异氰酸酯、3,3'- 亚甲基二亚甲基-4,4'- 二异氰酸酯、4,4'- 二苯基醚二异氰酸酯、四氯亚苯基二异氰酸酯和降冰片烷二异氰酸酯。可以单独使用这些二异氰酸酯中的一种,或可以联合使用它们的两种或更多种。

[0089] 一般而言,(a) 多异氰酸酯化合物一个分子中具有 2 个异氰酸酯基团。但是,具有 3 个或更多个异氰酸酯基团的少量多异氰酸酯化合物如三苯基甲烷三异氰酸酯可以在本发明的聚氨酯不会胶凝的范围内使用。具体地,这种多异氰酸酯可以以基于该异氰酸酯化合物总量的 5mol% 或更少的量使用。

[0090] 特别地在这些多异氰酸酯化合物中,在除了异氰酸酯基团(NCO 基团)中所包括的那些以外具有 6-30 个碳原子的脂环族化合物的情况下,本发明的固化制品可以表现出在高温和高湿度下最优异的长期绝缘可靠性。

[0091] 优选这种脂环族化合物的浓度基于 (a) 多异氰酸酯化合物总量(100mol%) 为

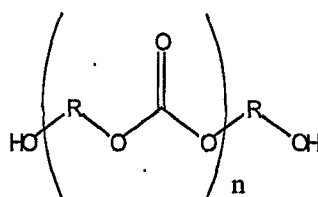
10mol%或更多,更优选 20mol%或更多,更优选 30mol%或更多。该脂环族化合物的例子包括 1,4- 环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二 (4- 环己基异氰酸酯)、环己烷-1,3- 二亚甲基二异氰酸酯和环己烷-1,4- 二亚甲基二异氰酸酯。

[0092] (b) 多元醇化合物

[0093] 作为 (b) 多元醇化合物,可以使用选自聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚内酯多元醇、聚丁二烯多元醇、羟基封端的聚硅氧烷 (两端基羟基化) 以及在其组分中具有 18-72 个碳原子且除了羟基中所存在的氧之外不再含氧的多元醇化合物的一种或多种化合物作为原料。

[0094] 聚碳酸酯多元醇可以通过使具有 4-18 个碳原子的二醇作为原料与酯碳酸酯或光气反应获得。具体地,这种化合物由下面的结构式表示:

[0095]



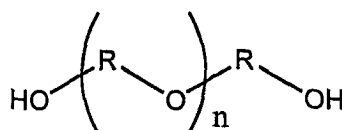
[0096] (式中, R 是从相应二醇除去羟基之后的残基, n 是重复单元的重复数。)

[0097] 作为原料的二醇的例子包括 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- 癸二醇和 1,2- 十四烷二醇。

[0098] 作为聚碳酸酯多元醇,特别优选使用聚碳酸酯二醇。聚碳酸酯二醇可以是在其骨架中具有两种或更多种亚烷基的聚碳酸酯二醇 (共聚物聚碳酸酯二醇)。使用这种共聚物聚碳酸酯二醇的好处包括在许多情况下防止了所生成的聚氨酯结晶。而且,考虑到在溶剂中的溶解性,优选与其侧链上具有取代基的聚碳酸酯二醇部分一起使用。

[0099] 作为聚醚多元醇,使用通过将具有 2-12 个碳原子的二醇脱氢缩合或将具有 2-12 个碳原子的环氧乙烷化合物、氧杂环丁烷化合物或四氢呋喃化合物开环聚合得到的那些。具体地,这种化合物由下面的结构式表示:

[0100]

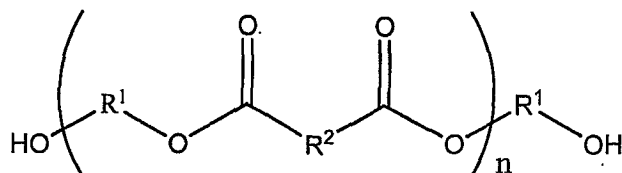


[0101] (式中, R 是从相应二醇除去羟基之后的残基, n 是重复单元的重复数。)

[0102] 其例子包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚-1,2- 丁二醇、聚-1,4- 丁二醇和聚 3- 甲基-1,4- 丁二醇。此外,可以使用这些化合物的共聚物来增强相容性和疏水性。

[0103] 作为聚酯多元醇,使用通过将下面的二元羧酸和二醇进行脱水缩合或将二元羧酸的低级醇酯与二醇进行酯交换反应得到的那些。具体地,这种化合物由下面的结构式表示:

[0104]



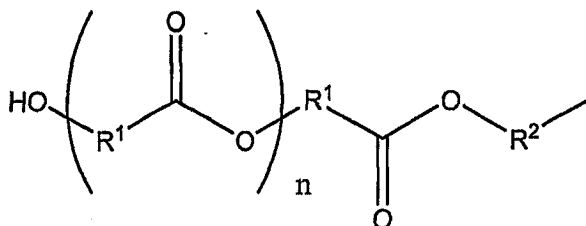
[0105] (式中, R^1 是从相应二醇除去羟基之后的残基, R^2 是除去相应二元羧酸的羧基之后的残基, n 是重复单元的重复数。)

[0106] 该聚酯多元醇合成用的二醇的具体例子包括乙二醇、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-苯二甲醇 (xylene glycol)、1,4-苯二甲醇、二甘醇、三甘醇和二丙二醇。

[0107] 此外,该聚酯多元醇合成用的二元羧酸的例子包括丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十三碳烷二酸、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、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-萘二羧酸和2,6-萘二羧酸。

[0108] 作为聚内酯多元醇,使用通过二醇与内酯化合物之间的开环聚合或通过二醇与羟基链烷酸之间的缩合反应得到的那些。这种化合物由下面的结构式表示:

[0109]



[0110] (式中, R^1 是从相应羟基链烷酸除去羟基和羧基之后的残基, R^2 是从相应二醇除去羟基之后的残基, n 是重复单元的重复数。)

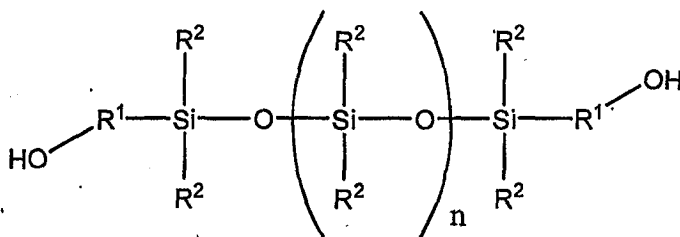
[0111] 其例子包括3-羟基丁酸、4-羟基戊酸和5-羟基己酸(ϵ -己内酯)。

[0112] 作为聚丁二烯多元醇,可以使用通过将丁二烯或异戊二烯经阴离子聚合而聚合并对端基进行处理而将羟基引入两端基得到的那些,还可以使用通过对这些化合物的双键进行氢还原得到的化合物。

[0113] 其例子包括主要具有1,4-重复单元的羟基化聚丁二烯(如 Idemitsu Kosan Co., Ltd. 生产的 Poly bd R-45HT、Poly bd R-15HT)、羟基化聚丁二烯(如 Mitsubishi Chemical Corp. 生产的 polytail H 和 polytail HA)、主要具有1,2-重复单元的羟基化聚丁二烯(如 NIPPON SODA CO., LTD. 生产的 G-1000、G-2000、G-3000)、羟基化氢化聚丁二烯(如 NIPPON SODA CO., LTD. 生产的 GI-1000、GI-2000、GI-3000)、羟基封端的聚异戊二烯(如 Idemitsu Kosan Co., Ltd. 生产的 Poly IP)以及氢化聚异戊二烯(如 Idemitsu Kosan Co., Ltd. 生产的 Epol)。

[0114] 羟基封端的聚硅氧烷由下面的结构式表示:

[0115]



[0116] (式中, R^1 表示具有 2-50 个碳原子的脂族烃基或芳族烃基, 其可以包含醚基; R^2 和 R^3 各自独立地表示具有 1-12 个碳原子的脂族烃基或芳族烃基, n 是重复单元的重复数。)

[0117] 可市购商品的例子包括 Shin-etsu Chemical Co., Ltd. 生产的 KF6001、KF6002、KF6003 和 X-22-160AS。

[0118] 在其组分中具有 18-72 个碳原子且除了羟基中所存在的氧之外不再含氧的多元醇化合物的例子包括具有氢化二聚体酸主链的二醇化合物, 并且可市购商品的例子包括由 Cognis 生产的 Sovermo 1908。

[0119] 此外, 作为其它多元醇化合物 (d), 分子量为 300 或更低的二醇也可以在不会破坏物理性质的范围内使用。这种低分子量二醇的具体例子包括乙二醇、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-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、二甘醇、三甘醇和二丙二醇。

[0120] (c) 含羧基的二羟基化合物

[0121] (c) 含羧基的二羟基化合物的例子包括 2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、N,N-二羟基乙基甘氨酸和 N,N-二羟基乙基丙氨酸。根据在溶剂中的溶解性, 其中特别优选 2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸。可以单独使用这些含羧基二羟基化合物中的一种, 或者可以两种或更多种一起使用。

[0122] 尽管本发明的含羧基聚氨酯可以仅由以上 3 种组分 (a)、(b) 和 (c) 合成, 但该化合物进一步可以由单羟基化合物 (d) 和 / 或单异氰酸酯化合物 (e) 合成, 从而赋予聚氨酯自由基聚合或阳离子聚合的能力或消除聚氨酯末端的异氰酸酯残基或羟基的影响。

[0123] (d) 单羟基化合物

[0124] 作为提供自由基聚合性能或阳离子聚合性能的 (d) 单羟基化合物, 优选具有可自由基聚合双键或可阳离子聚合官能团的化合物。具有可自由基聚合双键的前一化合物的例子包括 (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、这些 (甲基) 丙烯酸酯中任一种的己内酯或氧化烯加合物、甘油二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二 (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、烯丙氧基乙醇、1,4-丁二醇单乙基醚和环己烷二甲醇单乙基醚。同时, 具有可阳离子聚合官能团的化合物例子包括具有羟基和羧基的化合物。特别提到乙醇酸、羟基新戊酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、2-羟基乙基丙酸和羟基异丁酸。

[0125] 可以独立使用这些单羟基化合物中的一种, 或者可以两种或更多种一起使用。此外在这些化合物中, 优选 (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、乙醇酸和羟基新戊酸, 更优选 (甲基) 丙烯酸-2-羟基乙酯。

[0126] 除了以上单羟基化合物之外,为消除末端异氰酸酯残基影响而加入的(d)单羟基化合物的例子包括低分子量的醇如甲醇、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。

[0127] (e)单异氰酸酯化合物

[0128] (e)单异氰酸酯化合物的例子包括具有可自由基聚合双键的那些,如(甲基)丙烯酸酰氧基乙基异氰酸酯、用于二异氰酸酯化合物的(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、这些(甲基)丙烯酸酯中任一种的己内酯或氧化烯加合物、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(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、烯丙醇以及烯丙氧基乙醇单加合物。

[0129] 为消除末端羟基残基影响而使用的单异氰酸酯羟基化合物的例子包括苯基异氰酸酯、己基异氰酸酯和十二烷基异氰酸酯。

[0130] 优选地,本发明的含羧基聚氨酯的数均分子量为1000-100000,更优选3000-50000。此处所提及的分子量是按凝胶渗透色谱法(GPC)测量就苯乙烯而言的值。如果该分子量小于1000,则固化膜的拉伸程度、柔性和强度可能降低。如果该分子量超过100000,则在溶剂中的溶解性降低;即使聚氨酯可以溶解在溶剂中,但溶液的粘度太高,导致太多的使用不便。

[0131] 在本说明书中,凝胶渗透色谱法(GPC)的测量条件如下,除非另有说明。

[0132] 装置名称:JASCO CORPORATION生产的HPLC装置HSS-2000

[0133] 柱:Shodex 柱 LF-804

[0134] 流动相:四氢呋喃

[0135] 流速:1.0mL/min

[0136] 检测仪:JASCO CORPORATION生产的RI-2031Plus

[0137] 温度:40.0°C

[0138] 样品量:样品环 100 μ l

[0139] 样品浓度:调节到0.1重量%左右

[0140] 优选地,本发明的含羧基聚氨酯的酸值为5-120mgKOH/g,更优选10-70mgKOH/g。如果酸值小于5mgKOH/g,则与其它可固化树脂如环氧树脂的反应性降低,这可能导致耐热性降低。如果酸值超过120mgKOH/g,固化膜则可能变得过硬且易碎。

[0141] 本说明书中树脂的酸值按下面方法测量。

[0142] 用精密天平称量约0.2g样品,将其置入100ml锥形瓶中。向其中加入10ml乙醇/甲苯=1/2(质量比)的混合溶剂来溶解样品。接着,向其中加入1-3滴酚酞溶液作为指示剂,并充分搅拌所得溶液以使样品均匀溶解。用0.1N氢氧化钾-乙醇溶液进行滴定,将指示剂呈淡红色持续30秒的时间点确定为完全中和。树脂的酸值由该结果利用下面的计算式计算。

[0143] 酸值(mgKOH/g) = $[B \times f \times 5.611] / S$

[0144] B:0.1N氢氧化钾-乙醇溶液的用量(ml)

[0145] f:0.1N氢氧化钾-乙醇溶液的因子;在此情况下, $f = 1$

[0146] S:所取出的样品量(g)

[0147] 本发明的含羧基聚氨酯可以通过将 (a) 多异氰酸酯、(b) 聚碳酸酯二醇、(c) 二羟基化合物、以及如果需要 (d) 单羟基化合物、(e) 单异氰酸酯化合物与合适的溶剂在存在或不存在已知氨基甲酸酯化催化剂如二月桂酸二丁基锡下反应来合成。优选该合成在没有催化剂的反应下进行,以使实际使用的固化膜的最终性能值可以得到加强。

[0148] 作为前述有机溶剂,可以使用与异氰酸酯反应性低的那些,优选使用没有碱性官能团例如胺的那些以及沸点为 110°C 或更高,特别是 200°C 或更高的那些。这种有机溶剂的例子包括甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、环己烷、异佛尔酮、二甘醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二甘醇乙醚乙酸酯、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、甲基乙基甲酮、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。

[0149] 鉴于所生成的含羧基聚氨酯在其中溶解度低的有机溶剂不优选,并且该聚氨酯用作电子材料中油墨的原料,在以上例子中特别优选丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二甘醇乙醚乙酸酯和 γ - 丁内酯。

[0150] 这些原料混入的顺序没有特别限制。一般而言,将 (b) 聚碳酸酯二醇和 (c) 二羟基化合物首先混入并溶解在溶剂中。然后在 20-150°C 的温度下,更优选在 60-120°C 的温度下并且随后向其中逐滴加入 (a) 二异氰酸酯化合物,随后在 30-160°C 的温度下,更优选在 50-130°C 的温度下。

[0151] 根据待合成的聚氨酯的分子量和酸值调节这些原料的混合摩尔比。在将 (d) 单羟基化合物引入聚氨酯中的情况下,(a) 二异氰酸酯化合物的用量必须等于或更过量于 (b) 聚碳酸酯二醇和 (c) 二羟基化合物的量(异氰酸酯基团的总量必须大于羟基的量),以使聚氨酯分子的端基可以是异氰酸酯基团。

[0152] 具体地,优选 (a) 二异氰酸酯化合物:(b) 聚碳酸酯二醇+(c) 二羟基化合物) 的混合摩尔比为 0.5-1.5 : 1,更优选 0.8-1.2 : 1。而且,优选 (b) 聚碳酸酯二醇:(c) 二羟基化合物的混合摩尔比为 1 : 0.1-30,更优选 1 : 0.3-10。

[0153] 在使用 (d) 单羟基化合物的情况下,优选 (a) 二异氰酸酯化合物的摩尔数等于或更过量于 (b) 聚碳酸酯二醇+(c) 二羟基化合物的摩尔数,并且 (d) 单羟基化合物的摩尔用量为基于 NCO 基团的摩尔过量数的 0.5-1.5 倍,更优选 0.8-1.2 倍。

[0154] 在使用 (e) 单异氰酸酯化合物的情况下,优选 (b) 聚碳酸酯二醇+(c) 二羟基化合物的摩尔数更过量于 (a) 二异氰酸酯化合物的摩尔数,并且 (e) 单异氰酸酯化合物的摩尔用量为基于羟基的摩尔过量数的 0.5-1.5 倍,更优选 0.8-1.2 倍。

[0155] 为将 (d) 单羟基化合物引入聚氨酯中,在 (b) 聚碳酸酯二醇、(c) 二羟基化合物和 (a) 二异氰酸酯之间的反应几乎完成时,将 (d) 单羟基化合物在 20-150°C 的温度,优选在 70-120°C 的温度下逐滴加入聚氨酯溶液中,由此用 (d) 单羟基化合物允许在聚氨酯的末端保留的异氰酸酯基团,并且将反应混合物保持在相同温度下,由此完成反应。

[0156] 为将 (e) 单异氰酸酯化合物引入聚氨酯中,在 (b) 聚碳酸酯二醇、(c) 二羟基化合物和 (a) 二异氰酸酯之间的反应几乎完成时,将 (e) 单异氰酸酯化合物在 20-150°C 的温度,优选在 50-120°C 的温度下逐滴加入聚氨酯溶液中,由此用 (e) 单异氰酸酯化合物允许保留在聚氨酯的两端的羟基,并且将反应混合物保持在相同温度下,由此完成反应。

[0157] (B) 无机或有机细粒子 (填料)

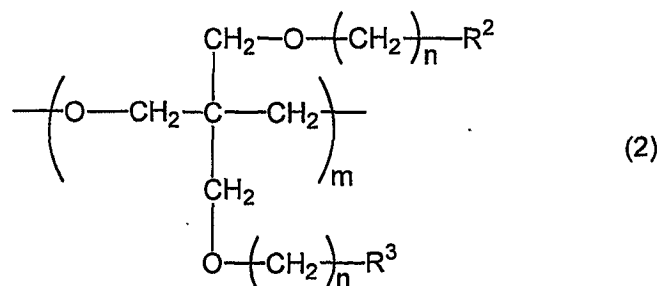
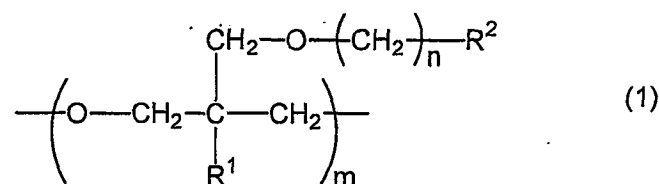
[0158] 关于无机或有机细粒子,可以使用任何已知产品。混合比根据所用热固性树脂而变化。一般而言,在加入这种粒子的情况下,优选粒子的量为基于树脂组合物总量的 10-40 质量%。

[0159] 有机填料的例子包括环氧树脂粉末、蜜胺树脂粉末、尿素树脂粉末、胍胺树脂粉末、聚酯树脂粉末和硅氧烷粉末。无机填料的例子包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硫酸钡、滑石、碳酸钙、玻璃粉末和石英粉末。

[0160] (C) 含氟聚醚 (表面活性剂)

[0161] 本发明的热固性树脂组合物是包含具有如下式 (1) 或 (2) 所示氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的聚合物或由具有氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的单体和具有 2-6 个碳原子的含氧单体组成的共聚物作为表面活性剂的组合物:

[0162]



[0163] (式中, m 是 1-100 的整数, n 是 1-6 的整数, R^1 表示氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基, R^2 和 R^3 各自独立地表示具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基, 并且该烷基中的至少 50% 氢原子被氟原子取代, 其它氢原子被氢原子、碘原子、氯原子或溴原子取代。)

[0164] 优选 R^2 或 R^3 所示的烷基中存在的至少 50% 氢原子, 更优选 75% 或更多, 最优选 95% 或更多被氟原子取代。如果氟原子的取代量太低, 则不能获得如期望的均涂和消泡性能。

[0165] 如果 R^2 或 R^3 所示的烷基链过长, 则如期望的消泡效果可能不会出现。因此, R^2 或 R^3 所示烷基中碳原子数为 20 或更少, 优选 7 或更少, 更优选 3 或更少。同样原因, 式中 n 为 6 或更小, 优选 3 或更小, 更优选 1。

[0166] 式中, m 优选 2-100, 更优选 2-30。如果聚醚的分子量过小, 则聚醚不能表现出其作为表面活性剂的性能, 而且可能发生渗出。相反, 如果分子量过大, 则聚醚不能表现出其作为表面活性剂的性能, 而且可能形成团聚, 变得象外来物质。

[0167] 含氟聚醚 (C) 的数均分子量优选约 300- 约 10000, 更优选约 1000- 约 8000。

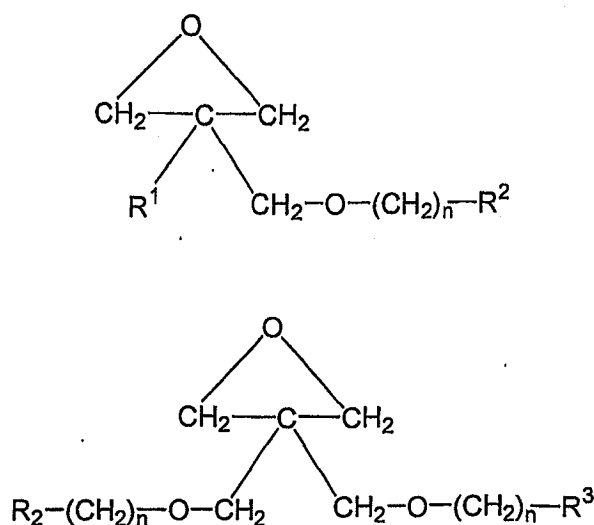
[0168] [具有氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的聚合物]

[0169] 作为具有式 (1) 或 (2) 所示氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的聚合物, 可以使用任何

可市购商品,或者该化合物可以根据任何关于聚醚化合物的已知方法合成。可市购商品的例子包括 PolyFOX PF656(由 Omnova Solutions, Inc. 生产)(式(1)化合物中 $m = 6, n = 1, R^1 = CH_3, R^2 = C_2F_5$)、PolyFOX PF636(由 Omnova Solutions, Inc. 生产)(式(1)化合物中 $m = 6, n = 1, R^1 = R^2 = CH_3$)、PolyFOX PF6320(由 Omnova Solutions, Inc. 生产)(式(1)化合物中 $m = 20, n = 1, R^1 = R^2 = CH_3$) 和 PolyFOX PF6520(由 Omnova Solutions, Inc. 生产)(式(1)化合物中 $m = 20, n = 1, R^1 = CH_3, R^2 = C_2F_5$)。

[0170] 此外,这种化合物可以通过将由下面任一式表示的环醚在路易斯催化剂如三氟硼烷络合体(例如三氟硼烷醚合物和三氟硼烷四氢呋喃(THF))、五氟化磷、五氟化锑、氯化锌和溴化铝的存在下和惰性溶剂的存在下聚合而合成:

[0171]



[0172] (式中, n, R^1 和 R^3 的意义与以上所示相同。)

[0173] 惰性溶剂一般是具有 1- 约 6 个碳原子的烃或卤化溶剂。其例子包括二氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、氯苯和二氯乙烷(例如参见日本待审专利申请 No. 2004-535485 (PCT 公开号 W02002/092660))。

[0174] 具有式(1)或(2)所示氟代烷基聚氧杂环丁烷结构的聚合物可以是仅由任一式所示重复单元构成的均聚物,由这些重复单元的混合物构成的共聚物,或由具有这些重复单元的任一种的单体和具有 2-6 个碳原子的含氧单体组成的共聚物。这种共聚物的例子包括环氧化合物、氧杂环丁烷化合物和/或四氢呋喃衍生物和氟代氧杂环丁烷的共聚物。

[0175] 具有 2-6 个碳原子的含氧原子的单体的例子包括分子中具有 2-6 个碳原子的一元或多元羟基醇或环醚。该一元或多元羟基醇的具体例子包括乙二醇、丁烷-1,4-二醇、丙二醇、异丁烷-1,3-二醇、戊烷-1,5-二醇、季戊四醇和三羟甲基丙烷,或乙醇。这些单体可以作为低聚物或聚合物包含在上述共聚物中。这种低聚物或聚合物的例子包括二甘醇、聚乙二醇和聚丙二醇。同时,环醚的例子包括环氧化合物、氧杂环丁烷化合物和四氢呋喃衍生物。这些环醚可以在构成环的碳原子上具有取代基如烷基、氟和其它卤素原子。

[0176] [混合比]

[0177] 本发明的热固性树脂组合物的特征在于它以下面基于热固性树脂组合物总量的混合比包含热固性树脂作为组分(A),无机细粒子和/或有机细粒子作为组分(B)以及含氟聚醚作为组分(C):

[0178] (A) 热固性树脂 :20-90 质量% ;

[0179] (B) 无机细粒子和 / 或有机细粒子 :10-80 质量% ;和

[0180] (C) 含氟聚醚 :0.1-5 质量% ;

[0181] 优选地, (A) 热固性树脂 :40-90 质量% ;

[0182] (B) 无机细粒子和 / 或有机细粒子 :10-60 质量% ;和

[0183] (C) 含氟聚醚 :0.1-5 质量% ;

[0184] 更优选地, (A) 热固性树脂 :60-85 质量% ;

[0185] (B) 无机细粒子和 / 或有机细粒子 :10-40 质量% ;和

[0186] (C) 含氟聚醚 :0.1-5 质量%。

[0187] 而且,本发明的热固性树脂组合物可以用于除用作柔性电路板的保护涂层试剂以外的各种用途。例如,在该组合物用在散热元件中的情况下,

[0188] 优选该组合物以下面的比包含这些组分 :

[0189] (A) 热固性树脂 :20-50 质量% ;

[0190] (B) 无机细粒子和 / 或有机细粒子 :50-80 质量% ;和

[0191] (C) 含氟聚醚 :0.1-5 质量%。

[0192] [固化剂]

[0193] 作为固化剂,可以使用能够将含羧基聚氨酯固化的那些,其中优选环氧树脂。

[0194] 环氧树脂的例子包括一个分子中具有 2 个或更多个环氧基团的环氧化合物如双酚 A 型环氧树脂、氢化双酚 A 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、氢化双酚 F 型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、苯酚 - 酚醛清漆型环氧树脂、甲酚醛清漆型环氧树脂、脂环族环氧树脂、N- 缩水甘油基型环氧树脂、双酚 A 的酚醛清漆型环氧树脂、螯合型环氧树脂、乙二醛型环氧树脂、含氨基环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、二环戊二烯酚型环氧树脂、硅氧烷改性环氧树脂和 ϵ - 己内酯改性环氧树脂。其中特别优选脂环族环氧树脂。

[0195] 此外,为赋予组合物阻燃性,可以使用结构中引入有卤素原子如氯和溴或其它原子如磷的那些。而且,可以使用如双酚 S 型环氧树脂、二缩水甘油基邻苯二甲酸酯树脂、杂环环氧树脂、双二甲酚 (bixylenol) 型环氧树脂、二苯酚型环氧树脂和四缩水甘油基二甲酚乙烷树脂。

[0196] 优选包含具有 2 个或更多个环氧基团的环氧树脂。但是,也可以使用仅具有 1 个环氧基团的环氧树脂。

[0197] [溶剂]

[0198] 优选本发明的热固性树脂组合物包含溶剂。更优选溶剂以热固性树脂溶解于其中的状态包含。特别优选热固性树脂呈溶解在合成该组合物所用的溶剂中的状态。

[0199] 在热固性树脂组合物要通过合成作为固体产物获得的情况下,难以在不使用溶剂下使热固性树脂分散,并需要在合成之后将固体产物溶解在溶剂中的工艺。因此,这在经济上不利。

[0200] 对要用的溶剂没有特别限制,只要该溶剂可以溶解热固性树脂。优选所用溶剂的沸点为 30-400°C,更优选 110-300°C。

[0201] 溶剂的例子包括甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、环己烷、异佛尔酮、二甘醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙酸卡必醇酯、甲醚乙酸丙二醇酯、乙醚乙酸丙二醇酯、甲醚乙酸二丙二醇酯、

乙醚乙酸二甘醇酯、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、甲基乙基甲酮、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。

[0202] 优选溶剂以要使得含羧基聚氨酯在热固性树脂组合物中的浓度（固浓度）为 10-90 质量%，更优选 30-80 质量%的量加入。

[0203] [消泡剂]

[0204] 作为消泡剂，可以使用其它非硅基消泡剂来补充氟基表面活性剂。可以单独使用这些试剂中的一种，或可以组合使用它们的两种或更多种。关于混合量和比例没有特别限制，并且该量和比例可以根据在丝网印刷时形成气泡和消泡的程度进行适当调节。作为这种非硅氧烷基消泡剂，可以优选使用 BYK-A500（产品名，由 BYK Chemie Japan K K 生产）、BYK-A501（产品名，由 BYK Chemie Japan K K 生产）、BYK-A515（产品名，由 BYK Chemie Japan K K 生产）或 BYK-A555（产品名，由 BYK Chemie Japan K K 生产）。

[0205] [固化促进剂]

[0206] 固化促进剂的例子包括已知常规的固化剂或固化促进剂，例如咪唑衍生物如 Shikoku Chemicals Corp. 生产的 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（都是商标名）；胍胺如乙酰胍胺和苯并胍胺；多胺如二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、间二甲苯二胺、二氨基二苯基砷、氰基胍、脲、脲衍生物、蜜胺和多元酰肼；其有机酸盐和 / 或其环氧加合物；三氟化硼的胺络合物；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；胺如三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛胺、N-苄基二甲胺、吡啶、N-甲基吗啉、六（N-甲基）蜜胺、2,4,6-三（二甲基氨基苯酚）、四甲基胍和间氨基苯酚；多酚如聚乙烯基苯酚、溴化聚乙烯基苯酚、苯酚酚醛清漆和烷基苯酚酚醛清漆；有机磷如三丁基磷、三苯基磷和三-2-氰基乙基磷；磷盐如三-正丁基-(2,5-二羟基苯基)溴化磷和六癸基三丁基氯化磷；季铵盐如苄基三甲基氯化铵和苯基三丁基氯化铵；前述多元酸的酸酐；光-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pyrilium六氟磷酸盐、CIBA-GEIGY Japan Ltd. 生产的 IRGACURE 261 和 Asahi Denka Kogyo K.K. 生产的 OPTOMER SP-170；苯乙烯-马来酸酐树脂；以及苯异氰酸酯与二甲胺和有机多异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与二甲胺的等摩尔反应产物。

[0207] [其它添加剂]

[0208] 而且，在热固性树脂组合物中，可以混入各种已知添加剂，例如纤维增强材料如玻璃纤维、碳纤维和氮化硼纤维，着色剂如二氧化钛、氧化锌、炭黑、铁黑、有机颜料和有机染料，抗氧剂如受阻酚基化合物、磷化合物和受阻胺基化合物，UV 吸收剂如苯并三唑基化合物和二苯甲酮基化合物。

[0209] 此外，根据用途，粘度调节剂、阻燃剂、抗菌剂、防霉剂、抗老化剂、抗静电剂、增塑剂、润滑剂、发泡剂等可以加入并混到该组合物中。

[0210] 作为捏合上述混合物的方法，使用分散机、捏合、三辊磨机、珠磨机、均化器等使所加入的材料溶解或分散。

[0211] 因而本发明所得的固化制品不使用硅氧烷基消泡剂仍具有优异消泡性和均涂性，

还具有优异的低翘曲、柔性、耐电镀、耐焊接热和长期可靠的绝缘性。

[0212] 此外,本发明包括用于柔性电路板的含上述热固性树脂组合物的保护涂层试剂,含保护涂层试剂的表面保护膜,用于永久绝缘表面保护膜的油墨,通过固化用于永久绝缘表面保护膜的油墨得到的固化制品,以及包括固化制品的电子部件。

实施例

[0213] 下面参照合成实施例和实施例进一步描述本发明。但是,本发明绝不限于这些实施例。

[0214] 合成实施例 1

[0215] 在带有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中,加入 660.6g(0.69mol) C-1015N(KURARAY CO., LTD 生产,聚碳酸酯二醇,原料二醇 1,9- 壬二醇与 2- 甲基 -1,8- 辛二醇的摩尔比 = 15 : 85,分子量 = 964) 和 73.39g(0.05mol) G-1000(NIPPON SODA CO., LTD 生产,羟基封端的 1,2- 聚丁二烯,分子量 = 1548) 作为多元醇化合物 (b)、138.4g(0.93mol) 2,2- 二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co., Ltd 生产) 作为含羧基二羟基化合物 (c) 以及 1303g 二甘醇乙醚乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 生产) 作为溶剂,并在 90℃ 下使 2,2- 二羟甲基丁酸溶解于其中。将反应溶液的温度降低到 70℃,并通过滴液漏斗在 30 分钟内将 437.3g(1.67mol) Desmodule-W(Sumika Bayer Urethane Co., Ltd 生产) 作为多异氰酸酯 (a) 逐滴加入其中。在滴液完成之后,反应在 80℃ 下进行 1 小时,在 100℃ 下进行 1 小时,并在 120℃ 下进行 2 小时。在证实几乎所有异氰酸酯消失之后,逐滴加入 5g(0.07mol) 异丁醇作为单羟基化合物 (d) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd 生产),并且反应在 120℃ 下进行 1.5 小时。

[0216] 所得含羧基聚氨酯的数均分子量为 13800,固体部分的酸值为 40.2mgKOH/g。

[0217] 合成实施例 2

[0218] 在带有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中,加入 1172g(0.76mol) G-1000(NIPPON SODA CO., LTD 生产,羟基封端的 1,2- 聚丁二烯,分子量 = 1548) 作为多元醇化合物 (b)、172g(1.16mol) 2,2- 二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co., Ltd 生产) 作为含羧基二羟基化合物 (c) 以及 1744g 二甘醇乙醚乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 生产) 作为溶剂,并在 90℃ 下使所有物质溶解于其中。将反应溶液的温度降低到 70℃,并通过滴液漏斗在 30 分钟内将 504g(1.92mol) Desmodule-W(Sumika Bayer Urethane Co., Ltd 生产) 作为多异氰酸酯 (a) 逐滴加入其中。在滴液完成之后,反应在 80℃ 下进行 3 小时,在 90℃ 下进行 3 小时,并在 100℃ 下进行 3 小时。在证实几乎所有异氰酸酯消失之后,逐滴加入 4.4g(0.06mol) 异丁醇作为单羟基化合物 (d) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd 生产),并且反应在 100℃ 下进行 1.5 小时。

[0219] 所得含羧基聚氨酯的数均分子量为 7800,固体部分的酸值为 35.0mgKOH/g。

[0220] 合成实施例 3

[0221] 在带有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中,加入 70.7g(0.07mol) C-1015N(KURARAY CO., LTD 生产,聚碳酸酯二醇,原料二醇 1,9- 壬二醇与 2- 甲基 -1,8- 辛二醇的摩尔比 = 65 : 35,分子量 = 991) 作为多元醇化合物 (b)、13.5g(0.09mol) 2,2- 二羟甲基丁酸(Nippon Kasei Chemical Co., Ltd 生产) 作为含羧基二羟基化合物 (c) 以

及 128.9g γ -丁内酯 (Mitsubishi Chemical Corporation 生产) 作为溶剂,并在 90℃ 下使所有物质溶解。将反应溶液的温度降低到 70℃,并通过滴液漏斗在 30 分钟内将 42.4g (0.16mol) Desmodule-W (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd 生产) 作为多异氰酸酯 (a) 逐滴加入其中。在滴液完成之后,反应在 80℃ 下进行 1 小时,在 90℃ 下进行 1 小时,并在 100℃ 下进行 2 小时。在证实几乎所有异氰酸酯消失之后,逐滴加入 1.46g (0.015mol) 异丁醇作为单羟基化合物 (d) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd 生产),并且反应在 105℃ 下进行 1.5 小时。

[0222] 所得含羧基聚氨酯的数均分子量为 6800,固体部分的酸值为 39.9mgKOH/g。

[0223] 合成实施例 4

[0224] 在带有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中,加入 305.0g (0.16mol) C-2015N (KURARAY CO., LTD 生产,聚碳酸酯二醇,原料二醇 1,9-壬二醇与 2-甲基-1,8-辛二醇的摩尔比=15 : 85,分子量=1945) 作为多元醇化合物 (b)、52.4g (0.35mol) 2,2-二羟甲基丁酸 (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd 生产) 作为含羧基二羟基化合物 (c) 以及 494.9g 二甘醇乙醚乙酸酯 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 生产) 作为溶剂,并在 90℃ 下使所有物质溶解。将反应溶液的温度降低到 70℃,并通过滴液漏斗在 30 分钟内将 133.8g (0.51mol) Desmodule-W (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd 生产) 作为多异氰酸酯 (a) 逐滴加入其中。在滴液完成之后,反应在 80℃ 下进行 1 小时,在 90℃ 下进行 1 小时,并在 100℃ 下进行 1.5 小时。在证实几乎所有异氰酸酯消失之后,逐滴加入 3.92g (0.05mol) 异丁醇作为单羟基化合物 (d) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd 生产),并且反应在 105℃ 下进行 2 小时。

[0225] 所得含羧基聚氨酯的数均分子量为 9080,固体部分的酸值为 40.1mgKOH/g。

[0226] 合成实施例 5

[0227] 在带有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中,加入 805.4g (0.84mol) C-1015N (KURARAY CO., LTD 生产,聚碳酸酯二醇,原料二醇 1,9-壬二醇与 2-甲基-1,8-辛二醇的摩尔比=15 : 85,分子量=964) 作为多元醇化合物 (b)、104.2g (0.70mol) 2,2-二羟甲基丁酸 (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd 生产) 作为含羧基二羟基化合物 (c) 以及 1307g 二甘醇乙醚乙酸酯 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 生产) 作为溶剂,并在 90℃ 下使所有物质溶解。将反应溶液的温度降低到 70℃,并通过滴液漏斗在 30 分钟内将 403.6g (1.54mol) Desmodule-W (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd 生产) 作为多异氰酸酯 (a) 逐滴加入其中。在滴液完成之后,反应在 80℃ 下进行 1 小时,在 100℃ 下进行 1 小时,并在 120℃ 下进行 2 小时。在证实几乎所有异氰酸酯消失之后,逐滴加入 5.7g (0.08mol) 异丁醇作为单羟基化合物 (d) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd 生产),并且反应在 125℃ 下进行 1.5 小时。

[0228] 所得含羧基聚氨酯的数均分子量为 12100,固体部分的酸值为 30.1mgKOH/g。

[0229] 合成实施例 6

[0230] 在带有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器中,加入 33g 三羟甲基丙烷 (OH 当量=44.72g/eq.) 和 165g 乙二醇乙酸酯 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 生产) 作为溶剂,并将温度升高到 60℃。在逐滴向其中加入 132g 甲苯-2,4-二异氰酸酯 (NCO 当量=87.08g/eq.) 作为多异氰酸酯 (a) 之后,将温度逐渐升高到 80℃,并使反应在 80℃ 下持续 2 小时。

随后,在1小时内于80℃下向其中逐滴加入通过将139g GI-1000(OH封端的氢化聚丁二烯, $M_n = \text{约 } 1500$, OH当量 = 801eq./g,固含量 = 100重量%, NIPPON SODA CO., LTD 生产)作为多元醇化合物(b)溶解于79.8g作为溶剂的乙二醇乙酸酯中得到的溶液,并使加合反应在80℃下进行4小时。由此得到的产物中异氰酸酯含量为4.7%(NCO当量 = 894g/eq.)。而且,在将温度保持在80℃下的同时,在2小时内逐滴加入63.2g 甲基乙基酮肟(分子量87.12)作为封闭剂,并使反应进一步持续1小时。在通过FT-IR(傅立叶变换红外光谱)证实NCO峰消失的时间点,将温度降低,由此得到端基封闭的聚氨酯树脂。所得聚氨酯的数均分子量为16000,被封NCO当量重量(包括溶剂)为1013g/eq.。

[0231] 合成实施例 7

[0232] 在5L配有搅拌器、带油水分离器的冷凝管、氮气导入管和温度计的四颈烧瓶中,加入1000.0g(0.50mol)PLACCEL CD-220(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 生产,1,6-己二醇基聚碳酸酯二醇的产品名)作为聚碳酸酯二醇(b)、250.27g(1.00mol)4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯作为多异氰酸酯(a)和833.51g γ -丁内酯(Mitsubishi Chemical Corporation 生产),并将温度升高到140℃。使反应在140℃下进行5小时,由此得到两端都具有异氰酸酯基团的低聚物。

[0233] 进一步,向该反应溶液中加入288.20g(1.50mol)偏苯三酸酐,并混入125.14g(0.50mol)4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯作为多异氰酸酯(a)和1361.14g γ -丁内酯,将温度升高到160℃,使反应进行6小时。用 γ -丁内酯稀释所得树脂,由此得到粘度为160Pa·s、具有52质量%非挥发性物质的聚酰胺酰亚胺溶液。该树脂的数均分子量为18000。

[0234] 合成实施例 8

[0235] 在带有搅拌装置、温度计和冷凝器的反应容器中,加入58.84g(0.2mol)2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐和120g 三甘醇二甲醚(下文有时称为“TG”)作为溶剂,并在180℃下氮气氛围中加热的同时搅拌该混合物。接着,向其中加入154.7g(0.17mol) α, ω -二(3-氨基丙基)聚二甲基硅氧烷(NH_2 当量 = 455g/eq.)和70g TG,并在180℃下加热60分钟的同时搅拌所得物。此外,向该反应溶液中加入8.59g(0.03mol)二(3-羧基-4-氨基苯基)甲烷和23.4g TG。在180℃下加热5小时的同时搅拌之后,将所得物过滤。由此得到的聚酰亚胺硅氧烷反应溶液的聚合物固含量为50质量%, η_{inh} 为0.18(η_{inh} :固有粘度,相对粘度的自然对数与聚合物质量浓度的比)。真实酰亚胺化率为100%。

[0236] 实施例 1-9 和对比实施例 1-3

[0237] [作为用于保护涂层的热固性组合物,对该组合物进行评估]

[0238] <热固性树脂组合物的制备>

[0239] 使用合成实施例1-8的树脂,以表1所示的组成比例混入除表面活性剂和均涂剂之外的组分。在每个混入步骤中加入适当量的乙酸卡必醇酯作为粘度调节剂,并使用三辊磨机捏合每次的混合物。随后,向其中加入表面活性剂和均涂剂,并使用树脂混合机进行捏合,由此制得样品组合物。

[0240] [对固化制品进行评估]

[0241] 通过丝网印刷将实施例1-9和对比实施例1-3的每一种热固性树脂组合物在使用ST250-30丝网,100mm/sec的印刷速度,印刷板与基板之间2.0mm的间隙,80°刮板高度和

70° 刮板角度的条件下施涂到基板上。对由此得到的制品在下面条件下就粘附性、硅氧烷组分、长期可靠性进行测量。结果示于表 1 中。

[0242] [消泡性能]

[0243] 使用 38 μ m 厚聚酰亚胺膜 (注册商标 Kapton 150EN, DU PONT-TOTAY CO., LTD 生产) 作为基板。通过印刷将实施例 1-7 和对比实施例 1-3 的每一种热固性树脂组合物施涂到该基板上 ; 在 30 秒之后, 计算 50 $\times$ 50mm 区域内残留的气泡数, 并利用下面的标准进行评估。

[0244] ○ : 2 个或更少的气泡

[0245] × : 3 个或更多的气泡

[0246] [硅氧烷组分]

[0247] 使用 38 μ m 厚聚酰亚胺膜 (注册商标 Kapton 150EN, DU PONT-TOTAY CO., LTD 生产) 作为基板。通过印刷将实施例 1-7 和对比实施例 1-3 的每一种热固性树脂组合物施涂到该基板上 ; 在 80℃ 下干燥 30 分钟之后, 在 150℃ 下将组合物热固化 24 小时。通过 SEM-EDS (扫描型电子显微镜 - 能量分散型 X 射线光谱测定法) 对从印刷部分边缘 1mm 的部件进行元素分析, 并利用下面的标准进行评估。

[0248] ○ : Si 含量低于 0.1 质量 %

[0249] × : Si 含量为 0.1 质量 % 以上

[0250] [绝缘性能的长期可靠性]

[0251] 使用可市购基板 (IPC 标准) IPC-C (梳型图案) 作为基板。通过印刷将实施例 1-7 和对比实施例 1-3 的每一种热固性树脂组合物施涂到该基板上 ; 在 80℃ 下干燥 30 分钟之后, 在 150℃ 下将其热固化 1 小时。在 85℃、85% 相对湿度的氛围中对基板施加 100V 的偏压, 并在将基板静置 1000 小时之后, 基于下面的标准评估绝缘性能。

[0252] ○ : 没有观察到绝缘性下降和迁移

[0253] × : 在 1000 小时内观察到绝缘性的一些下降或一些迁移

[0254] [粘附性]

[0255] 使用 38 μ m 厚聚酰亚胺膜 (Kapton (注册商标) 150EN, DU PONT-TOTAY CO., LTD 生产) 作为基板。通过印刷将实施例 1-7 和对比实施例 1-3 的每一种热固性树脂组合物施涂到该基板上 ; 在 80℃ 下干燥 30 分钟之后, 在 150℃ 下将组合物热固化 1 小时。将样品件的固化表面通过热压缩经各向异性导电膜 (Sony Chemical & Information Device Corporation, CP9420IS) 结合到 2mm 厚玻璃板上。使用拉伸试验机对该经热压缩结合的样品件进行 90 度剥离测试, 测量固化膜与聚酰亚胺膜之间的粘附强度, 并利用下面的标准进行评估。

[0256] ○ : 粘附强度为 10N/cm 以上

[0257] △ : 粘附强度为大于等于 8N/cm 且小于 10N/cm

[0258] × : 粘附强度为小于 8N/cm

[0259] 表 1

[0260]

	实施例									对比实施例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
合成实施例 1	20.0									20.0		20.0
合成实施例 2		20.0		2.0							2.0	
合成实施例 3			20.0	18.0							18.0	
合成实施例 4					20.0							
合成实施例 5						20.0						
合成实施例 6							12.6					
合成实施例 7								20.0				
合成实施例 8									20.0			
系化固	Epicoat 834 *1	1.92	1.68	1.92	1.92		1.44			1.92	1.90	1.90
	Epicoat YX-8034 *2				2.20							
	G-1000 *3						10.0					
	YH-434 *4							2.0				
	BurnockD-550 *5								2.0			
	Epicoat 157S70 *6								0.2			
	叔胺 固化催化剂: DBU *7								1.0			
表面活性剂 (F-基) *8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
表面活性剂 (Si-基) *9										0.2	0.2	
表面活性剂 (PB-基) *10												0.2
均涂剂 *11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酞菁绿	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Aerosil 50 *12									3.6			
Aerosil380 *12								0.73				
AerosilR-974 *12	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0
硅氧烷粉末 X-52-854	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0
硫酸钡 B-30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		8.0	2.0	2.0	2.0
Micro AceP-30(滑石)									4.0			
消泡性能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
氧化硅组分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
长期电 可靠性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
粘附	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

[0261] * 1 :双酚 A 型环氧树脂

[0262] * 2 :氢化双酚 A 型环氧树脂

[0263] * 3 :端基氢化 1,2- 聚丁二烯 (NIPPON SODA CO., LTD. 生产)

[0264] * 4 :Tohto Kasei Co., Ltd. 生产

[0265] * 5 :DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED 生产

[0266] * 6 :Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 生产

[0267] * 7 :SAN-APRO, Ltd. 生产

[0268] * 8 :氟基表面活性剂 PolyFOX PF6520 (Omnova Solutions, Inc. 生产)

[0269] * 9 :硅氧烷基表面活性剂 TSF451 (GE TOSHIBA silicone Co., Ltd. 生产)

[0270] * 10 :聚丁二烯基表面活性剂 BYK-057 (BYK Chemie Japan K K 生产)

[0271] * 11 :均涂剂 Disparlon 230HF (KUSUMOTO CHEMICALS, LTD. 生产)

[0272] * 12 :Nippon Aerosil Co., Ltd. 生产

[0273] 工业实用性

[0274] 如上述,根据本发明,可以提供的热固性树脂组合物不使用硅氧烷消泡剂在印刷时仍具有优异消泡性和均涂性,还对基板具有优异粘附,具有优异的耐翘曲、柔性、耐电镀、耐焊接热且在高温和高湿度下具有长期可靠性。

[0275] 由此,本发明的热固性树脂组合物可适用作用于保护涂布柔性优异的柔性电路板的热固性树脂,热固性耐焊接或电绝缘材料如绝缘性能优异的绝缘夹层膜,或用于 IC 或 ULSI 和层压板领域的密封材料。

[0276] 在使用本发明的热固性树脂组合物作为保护涂层试剂的情况下,相比较使用常用液体聚酰亚胺材料的情况,可以更廉价地生产这种试剂。

[0277] 而且,常规保护膜具有由硅氧烷化合物衍生的低分子量环状硅氧烷作为脱气生成的缺点。另一方面,在不使用硅氧烷基消泡剂的本发明中,可以提供的树脂组合物可以产生在好的粘附性、低翘曲和好的绝缘性能长期可靠性之间获得很好平衡的保护膜。