



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119452058 A

(43) 申请公布日 2025.02.14

(21) 申请号 202380050685.8

(22) 申请日 2023.07.03

(30) 优先权数据

2022-109188 2022.07.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024689 2023.07.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/009969 JA 2024.01.11

(71) 申请人 东亚合成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 安藤胜 鸟居雅弘 岩田爱

平川真

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

专利代理师 金明花 徐婕超

(51) Int.Cl.

G09J 177/12 (2006.01)

G09J 11/04 (2006.01)

G09J 11/06 (2006.01)

G09J 163/00 (2006.01)

G09J 175/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书31页

(54) 发明名称

粘接剂组合物、接合膜、带粘接剂组合物层的层叠体、层叠体以及电磁波屏蔽膜

(57) 摘要

本公开的粘接剂组合物包含具有聚酯部分和聚酰胺部分的聚酯聚酰胺树脂(A)和环氧树脂(B)。相对于所述聚酯聚酰胺树脂(A) 100质量份,所述环氧树脂(B)的量为1质量份~60质量份。

1. 一种粘接剂组合物,其包含:
聚酯聚酰胺树脂(A),所述聚酯聚酰胺树脂(A)具有聚酯部分和聚酰胺部分;以及
环氧树脂(B),
相对于100质量份的所述聚酯聚酰胺树脂(A),所述环氧树脂(B)的量为1质量份~60质量份。
2. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
所述聚酯聚酰胺树脂(A)的胺值为1.0mgKOH/g~12.0mgKOH/g。
3. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
所述聚酯聚酰胺树脂(A)的所述聚酯部分是碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸与碳原子数2~54的脂肪族二醇、碳原子数2~54的芳香族二醇或碳原子数2~54的脂环式二醇的缩聚物,
所述聚酯聚酰胺树脂(A)的所述聚酰胺部分是含有碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二羧酸与碳原子数6~44的芳香族和/或碳原子数6~44的具有脂环式骨架的二胺的缩聚物。
4. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
所述粘接剂组合物还包含聚氨酯树脂(C)。
5. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
将固化物在23℃的水中浸渍24小时时的吸水率为3%以下。
6. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
所述粘接剂组合物还包含导电性填料(D)。
7. 根据权利要求6所述的粘接剂组合物,
所述导电性填料(D)的含量相对于所述粘接剂组合物中的所述聚酯聚酰胺树脂(A)、所述环氧树脂(B)以及可以作为任意成分含有的聚酯氨基甲酸酯树脂(C)的合计量100质量份为10质量份~350质量份。
8. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
所述粘接剂组合物还包含具有烷氧基甲硅烷基的咪唑类化合物(E)。
9. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
所述粘接剂组合物还包含不具有导电性的无机填料(F)。
10. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,
所述粘接剂组合物还包含不具有导电性的有机填料(G)。
11. 一种接合膜,其具备将权利要求1~10中的任一项所述的粘接剂组合物一部分固化而成的B阶段状的粘接剂组合物层和与所述粘接剂组合物层的至少一个面相接的脱模膜。
12. 一种带粘接剂组合物层的层叠体,其具备粘接剂组合物层和与所述粘接剂组合物层的至少一个面相接的基材膜,
所述粘接剂组合物层是由权利要求1~10中的任一项所述的粘接剂组合物的未固化物构成的粘接剂组合物层、所述粘接剂组合物的一部分固化而成的B阶段状的粘接剂组合物层、或者所述粘接剂组合物固化而成的固化层。
13. 一种层叠体,其具备将权利要求1~10中的任一项所述的粘接剂组合物固化而成的

固化层。

14. 一种电磁波屏蔽膜,其具备将权利要求1~10中的任一项所述的粘接剂组合物固化而成的固化层。

粘接剂组合物、接合膜、带粘接剂组合物层的层叠体、层叠体 以及电磁波屏蔽膜

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物、接合膜、带粘接剂组合物层的层叠体、层叠体以及电磁波屏蔽膜。

背景技术

[0002] 由于柔性印刷线路板即使在有限的空间内也能够进行立体且高密度的安装,因此其用途正在扩大。近年来,随着电子设备的小型化、轻量化等,柔性印刷线路板的相关产品多样化,其需求在增大。作为这样的相关产品,具有在聚酰亚胺膜上贴合铜箔的柔性覆铜层叠板、在柔性覆铜层叠板上形成电子电路的柔性印刷线路板、贴合柔性印刷线路板和加强板的带加强板的柔性印刷线路板、重叠接合柔性覆铜层叠板或柔性印刷线路板的多层板等。在制造柔性覆铜层叠板的情况下,为了使聚酰亚胺膜与铜箔粘接,通常使用粘接剂。

[0003] 作为现有的粘接剂组合物或现有的层叠体,已知有专利文献1~6中记载的方法。

专利文献1中记载了一种粘接剂。专利文献1中记载的粘接剂由酸值为100~2000当量/t的聚酯酰胺树脂(A)和环氧化合物(B)构成。

[0004] 专利文献2记载了一种TAB用粘接带。专利文献2中记载的粘接带是在有机绝缘膜上设置至少含有聚酰胺树脂、环氧树脂和酚醛树脂的粘接层而成的。该粘接层在100℃下的弹性模量为200~500MPa,并且在180℃下的弹性模量为10~100MPa。

[0005] 专利文献3中记载了一种粘接剂树脂组合物。专利文献3中记载的粘接剂树脂组合物包含(A)含有环氧树脂以及固化剂的固化成分、(B)可溶于非质子性溶剂的聚酰胺、(C)阻燃剂、(D)溶剂。所述环氧树脂包含苯酚芳烷基型的环氧树脂。所述溶剂由非质子性溶剂组成。所述(A)成分相对于所述(A)成分以及所述(B)成分的合计重量的重量分数为41~70重量%。

[0006] 专利文献4中记载了一种热固化性粘接组合物。专利文献4中记载的热固化性粘接组合物含有玻璃化转变温度为5℃以上的(甲基)丙烯酸聚合物、液状环氧树脂、固态树脂、末端具有反应性官能团的聚酰胺弹性体和环氧树脂固化剂。所述固态树脂是选自固态环氧树脂、固态酚醛树脂中的一种以上。所述固态树脂与所述液状环氧树脂表现出相容性。所述固态树脂具有50℃以上且100℃以下的软化点。

[0007] 专利文献5中记载了一种聚酯酰胺树脂组合物。专利文献5中记载的聚酯酰胺树脂组合物含有1~50重量份的具有特定结构的聚酰胺重复单元的聚酯酰胺树脂和99~50重量份的正或负的电极活性物质。

[0008] 专利文献6中记载了一种粘接剂组合物。专利文献6中记载的粘接剂组合物,相对于聚醚酯酰胺100重量份,以总量计含有1~300重量份的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯类烯烃弹性体、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯类烯烃弹性体以及它们的马来酸酐改性物中的一种或两种以上。

[0009] 专利文献1:日本特开2006-152015号公报

专利文献2:日本专利特开2009-40814号公报
专利文献3:日本专利特开2012-25888号公报
专利文献4:日本专利特开2015-193683号公报
专利文献5:日本专利特开2010-31099号公报
专利文献6:国际公开第2012/011265号

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0010] 在柔性印刷线路板等的回流焊工序中,如果进行急剧的加热,则由于所使用的粘接剂的吸湿或分解气体,有时会产生外观异常(例如膨胀等)或强度降低。因此,通常在即将进行回流焊工序之前进行干燥处理。但是,近年来,为了提高生产率,要求不需要这样的干燥处理的粘接剂。从柔性布线板等的使用环境出发,要求即使在高温高湿下长期保管后强度等也不降低的粘接剂。

[0011] 本发明要解决的技术问题在于,提供所得到的固化物即使在常湿环境下焊接耐热性也优异,并且长期的耐湿热性也优异的粘接剂组合物。

本发明要解决的另一技术问题在于,提供使用了所述粘接剂组合物的接合膜、带粘接剂组合物层的层叠体、层叠体或电磁波屏蔽膜。

解决技术问题的手段

[0012] 解决所述技术问题的手段包括以下的方式。

<1>一种粘接剂组合物,其包含:

聚酯聚酰胺树脂(A),所述聚酯聚酰胺树脂(A)具有聚酯部分和聚酰胺部分;以及环氧树脂(B),相对于所述聚酯聚酰胺树脂(A)100质量份,所述环氧树脂(B)的量为1质量份~60质量份。

<2>根据所述<1>所述的粘接剂组合物,所述聚酯聚酰胺树脂(A)的胺值为1.0mgKOH/g~12.0mgKOH/g。

<3>根据所述<1>或<2>所述的粘接剂组合物,所述聚酯聚酰胺树脂(A)的所述聚酯部分是碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸与碳原子数2~54的脂肪族二醇、碳原子数2~54的芳香族二醇或碳原子数2~54的脂环式二醇的缩聚物,

所述聚酯聚酰胺树脂(A)的所述聚酰胺部分是含有碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二羧酸与碳原子数6~44的芳香族和/或碳原子数6~44的具有脂环式骨架的二胺的缩聚物。

<4>根据所述<1>~<3>中的任一项所述的粘接剂组合物,所述粘接剂组合物还包含聚氨酯树脂(C)。

<5>根据所述<1>~<4>中的任一项所述的粘接剂组合物,将固化物在23℃的水中浸渍24小时时的吸水率为3%以下。

<6>根据所述<1>~<5>中的任一项所述的粘接剂组合物,所述粘接剂组合物还包含导电性填料(D)。

<7>根据所述<6>所述的粘接剂组合物,所述导电性填料(D)的含量相对于所述粘接剂组合物中的所述聚酯聚酰胺树脂(A)、所述环氧树脂(B)以及可以作为任意成分含有的聚酯氨基甲酸酯树脂(C)的合计量100质量份为10质量份~350质量份。

<8>根据所述<1>~<7>中的任一项所述的粘接剂组合物,所述粘接剂组合物还包含具有烷氧基甲硅烷基的咪唑类化合物(E)。

<9>根据所述<1>~<8>中的任一项所述的粘接剂组合物,所述粘接剂组合物还包含不具有导电性的无机填料(F)。

<10>根据所述<1>~<9>中的任一项所述的粘接剂组合物,所述粘接剂组合物还包含不具有导电性的有机填料(G)。

<11>一种接合膜,其具备将所述<1>~<10>中的任一项所述的粘接剂组合物一部分固化而成的B阶段状的粘接剂组合物层和与上述粘接剂组合物层的至少一个面相接的脱模膜。

<12>一种带粘接剂组合物层的层叠体,其具备粘接剂组合物层和与上述粘接剂组合物层的至少一个面相接的基材膜,

所述粘接剂组合物层是由所述<1>~<10>中的任一项所述的粘接剂组合物的未固化物构成的粘接剂组合物层、所述粘接剂组合物的一部分固化而成的B阶段状的粘接剂组合物层、或者所述粘接剂组合物固化而成的固化层。

<13>一种层叠体,其具备将所述<1>~<10>中的任一项所述的粘接剂组合物固化而成的固化层。

<14>一种电磁波屏蔽膜,其具备将所述<1>~<10>中的任一项所述的粘接剂组合物固化而成的固化层。

发明的效果

[0013] 根据本发明的一个实施方式,能够提供所得到的固化物即使在常湿环境下焊接耐热性也优异,并且长期的耐湿热性也优异的粘接剂组合物。

根据本发明的一个实施方式,能够提供使用了上述粘接剂组合物的接合膜、带粘接剂组合物层的层叠体、层叠体或电磁波屏蔽膜。

具体实施方式

[0014] 以下记载的构成要件的说明有时是基于本公开的代表性实施方式,但本公开并不限于这样的实施方式。在本申请说明书中,“~”以包含其前后记载的数值作为下限值以及上限值的意思使用。

在本说明书中阶段性记载的数值范围中,一个数值范围中记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。在本说明书中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以替换为实施例所示的值。

在本公开中,在组合物中存在多种与各成分相当的物质的情况下,只要没有特别说明,组合物中的各成分的量意为存在于组合物中的上述多种物质的合计量。

在本公开中,“工序”这一术语不仅包括独立的工序,即使不能与其他工序明确地区分开,只要实现了工序的预期的目的,则包含在本术语内。

在本公开中,“质量%”与“重量%”含义相同,“质量份”与“重量份”含义相同。

在本公开中,两个以上的优选方式的组合是更优选的方式。

在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸以及甲基丙烯酸两方或任一方。

在本说明书中的化合物的一部分中,烃链有时也以省略碳(C)以及氢(H)的记号的简略结构式来记载。

下面,对本公开的内容详细地进行说明。

[0015] (粘接剂组合物)

本公开的粘接剂组合物包含具有聚酯部分和聚酰胺部分的聚酯聚酰胺树脂(A)和环氧树脂(B)。相对于聚酯聚酰胺树脂(A)100质量份,环氧树脂(B)的量为1质量份~60质量份。

本公开的粘接剂组合物能够适合用作聚酰亚胺粘接用或金属粘接用粘接剂组合物,特别适合用作聚酰亚胺与金属的粘接用粘接剂组合物。

[0016] 本发明人等发现,现有的粘接剂组合物的固化物在常湿环境下,焊接耐热性不充分。如前所述,要求在高温高湿下长期保管后强度等也不降低的粘接剂组合物。

本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过包含具有聚酯部分和聚酰胺部分的聚酯聚酰胺树脂(A)和环氧树脂(B),相对于聚酯聚酰胺树脂(A)100质量份,环氧树脂(B)的量为1质量份~60质量份,能够提供所得到的固化物即使在常湿环境下焊接耐热性也优异,并且长期的耐湿热性也优异的粘接性组合物。

该效果的详细机制尚不明确,但推测是基于以下的理由。聚酯聚酰胺树脂(A)和环氧树脂(B)相互协同作用,相互补充。此外,通过构成聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分,树脂的疏水性提高,耐湿性提高。因此,所得到的固化物的吸湿率低。所得到的固化物的吸水即使在高温高湿下也可以长期抑制。所得到的固化物的粘接性也可以长期维持。所得到的固化物即使在常湿环境下,焊接耐热性也优异,并且长期的耐湿热性也优异。

[0017] 本公开的粘接剂组合物包含具有聚酯部分和聚酰胺部分的聚酯聚酰胺树脂(A)和环氧树脂(B)。相对于聚酯聚酰胺树脂(A)100质量份,环氧树脂(B)的量为1质量份~60质量份。本公开的粘接剂组合物通过具有上述的结构,粘接性以及储存稳定性也优异。

[0018] 以下,关于本公开详细地进行说明。

在本说明书中,也可以将“聚酯聚酰胺树脂(A)等称为”成分(A)等”。

[0019] <聚酯聚酰胺树脂(A)>

本公开的粘接剂组合物含有聚酯聚酰胺树脂(A)。

聚酯聚酰胺树脂(A)包含聚酯部分和聚酰胺部分。

聚酯部分具有两个以上的酯键。聚酰胺部分具有两个以上的酰胺键。聚酯部分和聚酰胺部分可以经由酯键或酰胺键结合。聚酯聚酰胺树脂(A)只要是具有两个以上的酯键和两个以上的酰胺键的树脂即可。聚酯聚酰胺树脂(A)优选为具有聚酯链和两个以上的酰胺键的树脂、具有聚酰胺链和两个以上的酯键的树脂、具有聚酯链和聚酰胺链的树脂等。聚酯链的重均分子量可以为1,000以上。聚酰胺链的重均分子量可以为1,000以上。聚酯链以及聚酰胺链各自的重均分子量的上限没有特别限定,例如可以为150,000以下。

聚酯聚酰胺树脂(A)的原料,优选为至少使聚羧酸、多元醇和多胺反应而成的树脂,更优选为至少使二羧酸、二醇和二胺反应而成的树脂。

聚酯聚酰胺树脂(A)优选为直链状的树脂。

聚酯聚酰胺树脂(A)优选不具有芳香环。通过使用直链状且不具有芳香环的聚酯聚酰胺树脂(A),可以提高热压或热层压的加工性。

[0020] 聚酯聚酰胺树脂(A)中的聚酯部分优选由酸成分和醇成分形成。

作为酸成分,优选为多元羧酸化合物,更优选为二羧酸化合物。作为酸成分,也能够使用磺基羧酸化合物等。此外,作为酸成分,可以优选举出脂肪族酸。

作为醇成分,优选为多元醇化合物,更优选为二醇化合物。

所述聚酯部分可以由羟基羧酸化合物形成。

[0021] 作为芳香族酸,例如可以举出芳香族二羧酸以及芳香族羟基羧酸等。作为芳香族二羧酸,可以举出不具有磺酸基以及磺酸盐基中的至少一方的芳香族二羧酸、具有磺酸基或磺酸盐基的芳香族二羧酸等。

作为不具有磺酸基以及磺酸盐基的至少一方的芳香族二羧酸,例如可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、联苯二羧酸以及5-羟基间苯二甲酸等。

作为具有磺酸基或磺酸盐基的芳香族二羧酸,例如可以举出磺基对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸、4-磺基邻苯二甲酸、4-磺基萘-2,7-二羧酸、5-(4-磺基苯氧基)间苯二甲酸、磺基对苯二甲酸、它们的金属盐以及它们的铵盐等。

作为芳香族羟基羧酸,例如可以举出对羟基苯甲酸、对羟基苯丙酸、对羟基苯乙酸、6-羟基-2-萘甲酸以及4,4-双(对羟基苯基)戊酸等。

所述酸成分在树脂合成时可以是酯等酸化合物的衍生物。

[0022] 作为脂肪族酸成分,例如可以举出脂环族二羧酸以及脂肪族二羧酸等。

作为脂环族二羧酸,例如可以举出1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸以及1,2-环己烷二羧酸及其酸酐等。

作为脂肪族二羧酸,例如可以举出琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸以及二聚酸等。

其中,从焊接耐久性以及粘接性的观点出发,作为酸成分,优选含有壬二酸和/或二聚酸,特别优选含有壬二酸。

从焊接耐久性以及粘接性的观点出发,作为酸成分,优选碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸或碳原子数6~22的脂环式二羧酸,更优选碳原子数6~22的脂肪族二羧酸或碳原子数6~22的脂环式二羧酸。

[0023] 作为多元醇成分,可以优选举出脂肪族二醇化合物、脂环族二醇化合物、含有芳香族的二醇化合物以及含有醚键的二醇化合物等。

作为脂肪族二醇化合物,例如可以举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、羟基新戊酸新戊二醇酯、二羟甲基庚烷以及2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇等。

作为脂环族二醇化合物,例如可以举出1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、三环癸二醇、三环癸烷二甲醇、螺环二醇、氢化双酚A、氢化双酚A的环氧乙烷加成物以及环氧丙烷加成物等。

作为含有芳香族的二醇化合物,例如可以举出对二甲苯二醇、间二甲苯二醇、邻二甲苯二醇、1,4-苯乙二醇、1,4-苯乙二醇的环氧乙烷加成物、双酚A、双酚A的环氧乙烷加成物以及环氧丙烷加成物等在双酚类的两个酚性羟基上分别加成1~数摩尔的环氧乙烷或环

氧丙烷而得到的二元醇类等。

作为含有醚键的二醇化合物,例如可以举出二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、新戊二醇环氧乙烷加成物以及新戊二醇环氧丙烷加成物等。

这些二醇中,从与环氧树脂等的相容性以及溶液稳定性的理由出发,优选具有侧链的二醇(例如新戊二醇或2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇等)。

即,从与环氧树脂等的相容性以及溶液稳定性的观点出发,构成聚酯聚酰胺树脂(A)的二醇成分优选含有具有侧链的二醇。

具有侧链的二醇中的侧链优选为烷基,烷基的碳原子数例如可以为1、2、3、4、5中的任一个。这在以下记载的具有侧链的二醇中也是同样的。

作为具有侧链的二醇,例如可以举出新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇以及2,2-二羟甲基丙酸等。

[0024] 作为聚酯原料,能够使用在分子结构中具有羟基和羧基的羟基羧酸化合物。作为该羟基羧酸化合物,例如可以举出5-羟基间苯二甲酸、对羟基苯甲酸、对羟基苯乙醇、对羟基苯丙酸、对羟基苯乙酸、6-羟基-2-萘甲酸以及4,4-双(对羟基苯基)戊酸等。

[0025] 为了根据需要在构成聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分的成分中导入支链骨架,可以共聚3官能以上的聚羧酸类和/或多元醇类。3官能以上的聚羧酸类和/或多元醇类的量相对于构成聚酯部分的全部酸成分或全部多元醇成分为0.1摩尔%~5摩尔%左右。特别是在与固化剂反应而得到固化层的情况下,通过导入支链骨架,树脂的末端基团浓度(反应点)增加,能够得到交联密度高的固化层。

作为3官能以上的聚羧酸,例如可以举出偏苯三酸、均苯三酸、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、甘油三(脱水偏苯三酸酯)、偏苯三酸酐、均苯四酸酐(PMDA)、氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(DSDA)、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(6FDA)、2,2'-双[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BSAA)等。作为3官能以上的多元醇,例如可以举出甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

3官能以上的聚羧酸和/或多元醇的量相对于全部酸成分或全部多元醇成分优选为0.1摩尔%~5摩尔%,更优选为0.1摩尔%~3摩尔%。

其中,从焊接耐热性以及粘接性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分优选为碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸与碳原子数2~54的脂肪族、碳原子数2~54的芳香族或碳原子数2~54的脂环式二醇的缩聚物。

[0026] 在本公开中,“碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环族二羧酸”包含:

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸以及碳原子数6~22的脂环式二羧酸;

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸以及碳原子数6~22的芳香族二羧酸;

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸以及碳原子数6~22的脂环式二羧酸;

碳原子数6~22的芳香族二羧酸以及碳原子数6~22的脂环式二羧酸;

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸；
碳原子数6~22的芳香族二羧酸；以及
碳原子数6~22的脂环式二羧酸。

在本公开中，“碳原子数2~54的脂肪族二醇、碳原子数2~54的芳香族二醇或碳原子数2~54的脂环族二醇”包含：

碳原子数2~54的脂肪族二醇；
碳原子数2~54的芳香族二醇；以及
碳原子数2~54的脂环式二醇。

[0027] 为了根据需要导入羧基，可以对聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分进行酸加成。酸加成的量相对于构成聚酯部分的全部酸成分或全部多元醇成分为0.1摩尔%~10摩尔%左右。如果在酸加成中使用单羧酸、二羧酸、多官能羧酸化合物，则有可能因酯交换而引起分子量的降低。因此，优选在酸加成中使用酸酐。

作为酸酐，例如可以举出琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸、2,5-降冰片烯二羧酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐(PMDA)、氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐(DSDA)、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(6FDA)、2,2'-双[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BSAA)等。

酸加成的方法例如可以举出聚酯缩聚后在块体状态下直接进行的方法、以及将聚酯溶液化后进行加成的方法等。块体状态下的反应速度快。然而，在块体状态下的反应中，如果对聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分大量进行酸加成，则有时发生凝胶化，并且块体状态下的反应温度为高温。因此，在块体状态下的反应中，需要注意阻断氧气以防止氧化等。在溶液状态下的酸加成中，反应慢，但能够向聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分稳定地导入大量的羧基。

[0028] 聚酯聚酰胺树脂(A)中的聚酰胺部分优选由酸成分和胺成分形成。

作为酸成分，优选为多元羧酸化合物，更优选为二羧酸化合物。作为酸成分，能够使用磺基羧酸化合物以及脂肪族酸。

作为酸成分，可以优选举出作为聚酯部分的酸成分前述的酸成分。

其中，从焊接耐热性以及粘接性的观点出发，聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酰胺部分优选包含含有碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸或碳原子数6~22的脂环式二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸的二羧酸，更优选包含含有碳原子数6~22的脂肪族二羧酸或碳原子数6~22的脂环式二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸的二羧酸，特别优选含有壬二酸。

所述脂肪族、芳香族或脂环式二羧酸的碳原子数优选为6~12，更优选为8~10。

所述二聚脂肪族二酸的碳原子数优选为30~48，更优选为32~40。

[0029] 作为胺成分，优选为聚胺化合物，更优选为二胺化合物。

所述聚酰胺部分可以由氨基羧酸化合物形成。

[0030] 作为二胺化合物，可以举出二氨基环己烷、哌啶、异佛尔酮二胺、1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、邻(或间、对)苯二胺、邻(或间、对)二甲苯二胺、3,3'-(或

3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-(或3,4'-)二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-(或3,4'-、4,4'-)二氨基二苯基二氟甲烷、3,3'-(或3,4'-、4,4'-)二氨基二苯基砜、3,3'-(或3,4'-、4,4'-)二氨基二苯基硫醚、3,3'-(或3,4'-、4,4'-)二氨基二苯基酮、2,2-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2'-(3,4'-二氨基二苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-(3,4'-二氨基二苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、1,3-(或1,4-)双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、3,3'-(1-亚苯基双(1-甲基亚乙基))双苯胺、3,4'-(1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基))双苯胺、4,4'-(1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基))双苯胺、2,2-双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、以及2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)六氟丙烷等。

[0031] 其中,作为胺成分,从焊接耐热性的观点出发,优选含有具有碳原子数6~44的芳香族或碳原子数6~44的脂环式骨架的二胺,更优选含有具有碳原子数6~44的脂环式骨架的二胺,特别优选含有异佛尔酮二胺。

所述二胺的碳数优选为8~30,更优选为10~24。

[0032] 其中,从焊接耐热性、粘接性以及导电性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酰胺部分优选为含有碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸的二羧酸与碳原子数6~44的芳香族和/或碳原子数6~44的具有脂环式骨架的二胺的缩聚物,更优选为含有碳原子数6~22的脂肪族二羧酸或碳原子数6~22的脂环式二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸的二羧酸与碳原子数6~44的具有脂环式骨架的二胺的缩聚物。

[0033] 在本公开中,“碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环族二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸”包含:

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸、碳原子数6~22的脂环式二羧酸以及碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸;

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸以及碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸;

碳原子数6~22的芳香族二羧酸以及碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸;

碳原子数6~22的脂环式二羧酸以及碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸;

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸、碳原子数6~22的脂环式二羧酸;

碳原子数6~22的脂肪族二羧酸;

碳原子数6~22的芳香族二羧酸;

碳原子数6~22的脂环式二羧酸;以及

碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸。

[0034] 所述聚酯聚酰胺树脂(A)的所述聚酯部分是碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸与碳原子数2~54的脂肪族二醇、碳原子数2~54的芳香族二醇或碳原子数2~54的脂环式二醇的缩聚物,

所述聚酯聚酰胺树脂(A)的所述聚酰胺部分优选为含有碳原子数6~22的脂肪族二羧酸、碳原子数6~22的芳香族二羧酸和/或碳原子数6~22的脂环式二羧酸和/或碳原子数20~48的二聚脂肪族二酸的二羧酸与碳原子数6~44的芳香族和/或碳原子数6~44的具有脂环式骨架的二胺的缩聚物。

由此,能够提供吸水率低、长期的耐湿热性优异的粘接剂组合物。

[0035] 在制造聚酯聚酰胺树脂(A)时,也可以根据需要使用增链剂。

作为增链剂,例如可以举出作为聚酯部分的构成成分已经记载的二醇化合物、以及具有一个羧基和两个羟基的化合物(例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等)等。

其中,作为增链剂,从导电性的观点出发,优选为二醇化合物,更优选为具有侧链的二醇化合物,特别优选为具有支链的二醇化合物。

从导电性的观点出发,具有侧链的二醇化合物优选包含选自新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇以及2,2-二羟甲基丙酸构成的组中的至少一种化合物。具有侧链的二醇化合物特别优选包含选自新戊二醇以及2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇构成的组中的至少一种化合物和2,2-二羟甲基丙酸。

作为增链剂,可以使用聚胺化合物。

[0036] 作为聚酯聚酰胺树脂(A)的制造方法,没有特别限制,能够使用公知的方法。例如,可以将聚羧酸、多元醇以及多胺根据需要的所述增链剂一并加入到反应容器中,也可以分开加入。总之,相对于体系内的多元醇以及多胺的羟值以及胺值的合计和聚羧酸的羧基的合计,羧基/羟基以及氨基的官能团的比率优选为0.9以上且1.1以下,更优选为0.98以上且1.02以下,特别优选为1。该反应能够通过溶剂的存在下或不存在下使其反应来制造。作为溶剂,例如可以举出酯类溶剂(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯等)、醚类溶剂(例如二噁烷、四氢呋喃、二乙基醚等)、酮类溶剂(例如环己酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)、芳香族烃类溶剂(例如苯、甲苯、二甲苯等)以及它们的混合溶剂等。作为溶剂,从降低环境负荷的观点出发,优选为乙酸乙酯或甲乙酮。作为反应装置,不限于具备搅拌装置的反应罐,也可以使用捏合机、双轴挤出机等混合混炼装置。

为了促进酯化或酰胺化反应,能够使用通常的酯化和/或酰胺化反应中使用的催化剂(例如四丁氧基钛酸酯等)。根据需要,也可以使用缩合剂等。

[0037] 从粘接性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)中的聚酯部分的玻璃化转变温度(Tg)优选为40℃~150℃,更优选为45℃~120℃,进一步优选为50℃~90℃,特别优选为60℃~70℃。

从粘接性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)的玻璃化转变温度(Tg)优选为30℃~150℃,更优选为40℃~140℃,进一步优选为50℃~90℃,特别优选为60℃~70℃。

[0038] 从焊接耐热性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)的重均分子量(Mw)优选为5,000~150,000,更优选为10,000~100,000,进一步优选为30,000~80,000,特别优选为40,000~60,000。从焊接耐热性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)的数均分子量(Mn)优选为1,500~50,000,更优选为10,000~25,000,进一步优选为13,000~20,000。

本公开中的树脂的数均分子量(Mn)以及重均分子量(Mw)的值是指将在下述的条件下通过凝胶渗透色谱法(以下也称为“GPC”)测定的分子量进行了聚苯乙烯换算的值。

<测定条件>

装置:东曹(株)制型号名“HLC-8320”

柱:东曹(株)制TSKgel SuperMultiporeHZ-M×4根

溶剂:四氢呋喃

柱温:40°C

检测器:RI

流速:600 μ L/min

[0039] 从焊接耐热性、粘接性以及导电性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)的胺值优选为1.0mgKOH/g~12.0mgKOH/g,更优选为3.0mgKOH/g~11.0mgKOH/g,进一步优选为6.0mgKOH/g~10.0mgKOH/g,特别优选为7.0mgKOH/g~8.0mgKOH/g。

本公开中的树脂的胺值依据JIS K 7237(1995),通过电位差测定法测定以及计算。

[0040] 本公开的粘接剂组合物可以单独含有一种聚酯聚酰胺树脂(A),也可以含有两种以上。

从粘接性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)的含量相对于粘接剂组合物的总固体分量优选为5质量%~98质量%,更优选为10质量%~95质量%,进一步优选为20质量%~90质量%,特别优选为30质量%~85质量%。

[0041] <环氧树脂(B)>

本公开的粘接剂组合物含有环氧树脂(B)。

环氧树脂(B)是赋予粘接性或粘接后的固化部的耐热性等成分。本公开中的环氧树脂(B)不仅包括具有环氧基的高分子化合物,还包括具有环氧基的低分子化合物。环氧树脂(B)中的环氧基的数量优选为2以上。

作为环氧树脂(B),例如可以举出缩水甘油酯、缩水甘油醚类、酚醛清漆型环氧树脂等。

作为缩水甘油酯,例如可以举出邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、对羟基苯甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、琥珀酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯、癸二酸二缩水甘油酯、偏苯三酸三缩水甘油酯等。

作为缩水甘油醚类,例如可以举出双酚A的二缩水甘油醚及其低聚物、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、四苯基缩水甘油醚乙烷、三苯基缩水甘油醚乙烷、山梨糖醇的聚缩水甘油醚、聚甘油的聚缩水甘油醚等。

作为酚醛清漆型环氧树脂,例如可以举出苯酚酚醛环氧树脂、邻甲酚酚醛环氧树脂、双酚A酚醛环氧树脂等。

作为环氧树脂(B),也能够使用赋予了阻燃性的溴化双酚A型环氧树脂、含磷环氧树脂、含有三酚甲烷骨架的环氧树脂、含有二环戊二烯骨架的环氧树脂、含有萘骨架的环氧树脂、蒽型环氧树脂、叔丁基儿茶酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂以及双酚S型环氧树脂等。

其中,从粘接性以及焊接耐热性的观点出发,环氧树脂(B)优选包含含有三酚甲烷骨架的环氧树脂。

[0042] 在本公开中,为了表现出固化后的高耐热性,环氧树脂(B)优选包含一个分子中具有三个以上的环氧基的化合物。使用这样的化合物时,与使用了一个分子中具有两个环氧基的环氧树脂的情况相比,聚酯氨基甲酸酯树脂(A)与具有羧基或羧酸酐结构的树脂(C)的

交联反应性提高,可以得到充分的耐热性。

从耐热性的观点出发,环氧树脂(B)中的一个分子中具有三个以上环氧基的化合物的含量相对于环氧树脂(B)的总质量优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,特别优选为25质量%以上。

[0043] 本公开的粘接剂组合物可以单独含有一种环氧树脂(B),也可以含有两种以上。

环氧树脂(B)的含量相对于所述粘接剂组合物中的聚酯聚酰胺树脂(A)的含量100质量份为1质量%~60质量%,从焊接耐热性、粘接性以及导电性的观点出发,优选为2质量%~50质量%,更优选为5质量%~40质量%,特别优选为10质量%~40质量%。

[0044] 从焊接耐热性、粘接性以及导电性的观点出发,聚酯聚酰胺树脂(A)以及环氧树脂(B)的总量相对于粘接剂组合物的除填料以外的总固体成分量优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,也可以为100质量%。

[0045] <聚氨酯树脂(C)>

本公开的粘接剂组合物优选还包含聚氨酯树脂(C)。由此,能够进一步降低吸水率。

作为聚氨酯树脂(C),更优选还包含聚酯聚氨酯树脂。

作为聚氨酯树脂(C),没有特别限制,能够使用公知的聚氨酯树脂。从焊接耐热性、粘接性以及导电性的观点出发,聚氨酯树脂(C)优选为聚酯聚氨酯树脂。

构成聚酯聚氨酯树脂的二异氰酸酯成分优选包含具有碳原子数8~14的烃基的二异氰酸酯化合物。

聚酯聚氨酯树脂只要是具有两个以上酯键和两个以上氨基甲酸酯键的树脂即可,优选为具有聚酯链和两个以上氨基甲酸酯键的树脂。

聚酯聚氨酯树脂优选为至少使聚酯多元醇、聚异氰酸酯和增链剂反应而成的树脂。聚酯聚氨酯树脂更优选为至少使聚酯多元醇、聚异氰酸酯和二醇化合物反应而成的树脂。

[0046] 聚酯聚氨酯树脂中的聚酯部分优选由酸成分和醇成分形成。

作为酸成分,优选为多元羧酸化合物,更优选为二羧酸化合物。作为酸成分,也能够使用磺基羧酸化合物等。此外,作为酸成分,可以优选举出芳香族酸。

作为酸成分的具体例子,可以举出聚酯聚酰胺树脂(A)中前述的酸成分的具体例子。

作为醇成分,优选为多元醇化合物,更优选为二醇化合物。

作为醇成分的具体例子,可以举出聚酯聚酰胺树脂(A)中前述的醇成分的具体例子。

所述聚酯部分可以由羟基羧酸化合物形成。

从粘接性、耐热性以及耐湿热性的观点出发,芳香族酸的量相对于构成聚酯聚氨酯树脂的聚酯部分的全部酸成分的合计量100摩尔%优选为30摩尔%以上,更优选为45摩尔%以上,特别优选为60摩尔%以上。

[0047] 为了根据需要在构成聚酯聚氨酯树脂的聚酯部分的成分中导入支链骨架,可以将3官能以上的聚羧酸类和/或多元醇共聚。3官能以上的聚羧酸类和/或多元醇类的量相对于构成聚酯部分的全部酸成分或全部多元醇成分为0.1摩尔%~5摩尔%左右。特别是在与固

化剂反应得到固化层的情况下,通过导入支链骨架,树脂的末端基团浓度(反应点)增加,能够得到交联密度高的固化层。

作为3官能以上的聚羧酸,例如可以举出偏苯三酸、均苯三酸、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、甘油三(脱水偏苯三酸酯)、偏苯三酸酐、均苯四酸酐(PMDA)、氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、3,3,4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(DSDA)、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(6FDA)、2,2'-双[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BSAA)等。作为3官能以上的多元醇,例如可以举出甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

3官能以上的聚羧酸和/或多元醇的量相对于全部酸成分或全部多元醇成分优选为0.1摩尔%~5摩尔%,更优选为0.1摩尔%~3摩尔%。

[0048] 为了根据需要导入羧基,可以对聚酯聚氨酯树脂的聚酯部分进行酸加成。酸加成的量相对于构成聚酯部分的全部酸成分或全部多元醇成分为0.1摩尔%~10摩尔%左右。如果在酸加成中使用单羧酸、二羧酸、多官能羧酸化合物,则有可能因酯交换而引起分子量的降低。因此,优选在酸加成中使用酸酐。

作为酸酐,例如可以举出琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸、2,5-降冰片烯二羧酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐(PMDA)、氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(DSDA)、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(6FDA)、2,2'-双[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BSAA)等。

酸加成的方法可以举出聚酯缩聚后在块体状态下直接进行的方法、以及将聚酯溶液液化后进行加成的方法等。块体状态下的反应速度快。然而,在块体状态下的反应中,如果对聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分大量进行酸加成,则有时发生凝胶化,并且块体状态下的反应温度为高温。因此,在块体状态下的反应中,需要注意阻断氧气以防止氧化等。在溶液状态下的酸加成中,反应慢,但能够向聚酯聚酰胺树脂(A)的聚酯部分稳定地导入大量的羧基。

[0049] 聚酯聚氨酯树脂的聚氨酯部分至少由二异氰酸酯成分构成。

所述二异氰酸酯成分包含具有碳原子数8~14的烃基的二异氰酸酯化合物。烃基中的亚甲基可以被非反应性的键(例如-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-等)取代。二异氰酸酯成分中的具有碳原子数8~14的烃基的二异氰酸酯化合物的量通常为70摩尔%以上,优选为90摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

聚酯聚氨酯树脂的聚氨酯部分除了二异氰酸酯成分以外,也可以由1官能或3官能以上的异氰酸酯成分构成。

从所得到的固化物的焊接后、长期可靠性试验后以及冷热循环试验后的导电性的观点出发,所述具有碳原子数8~14的烃基的二异氰酸酯化合物中的烃基的碳原子数优选为8~12,更优选为8~10。

从所得到的固化物的焊接后、长期可靠性试验后以及冷热循环试验后的导电性的观点出发,所述具有碳原子数8~14的烃基的二异氰酸酯化合物优选具有脂环式结构。

[0050] 在聚酯聚氨酯树脂中,从粘接性的观点出发,二异氰酸酯成分的量相对于聚酯部分1摩尔当量优选为5摩尔当量~50摩尔当量。换言之,在聚酯聚氨酯树脂中,从粘接性的观

点出发,氨基甲酸酯键的量相对于聚酯部分1摩尔当量优选为10摩尔当量~100摩尔当量。

[0051] 聚酯聚氨酯树脂的制造中使用的聚异氰酸酯可以是二异氰酸酯、其二聚体(脲二酮)、其三聚体(异氰脲酸酯、三醇加成物、缩二脲)等的一种或它们的两种以上的混合物。作为二异氰酸酯成分,例如可以举出二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-亚联苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,6-萘二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯二苯醚、间二甲苯二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、亚甲基双(4-环己烷二异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯以及降冰片烯二异氰酸酯等。

其中,从透明性、所得到的固化物的焊接后、长期可靠性试验后以及冷热循环试验后的导电性的观点出发,优选为脂肪族或脂环族的二异氰酸酯化合物,特别优选为脂环族二异氰酸酯化合物。从获得的容易性以及冷热循环试验后的导电性的观点出发,优选为1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、亚甲基双(4-环己基二异氰酸酯)或降冰片烷二异氰酸酯,特别优选为1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷。

[0052] 在制造聚酯聚氨酯树脂时,也可以根据需要使用增链剂。

作为增链剂,例如可以举出作为聚酯部分的构成成分已经记载的二醇化合物、具有一个羧基和两个羟基的化合物(例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等)等。

其中,作为增链剂,从导电性的观点出发,优选为二醇化合物,更优选为具有侧链的二醇化合物,特别优选为具有支链的二醇化合物。

从导电性的观点出发,具有侧链的二醇化合物优选包含选自新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇以及2,2-二羟甲基丙酸构成的组中的至少一种化合物。具有侧链的二醇化合物特别优选包含选自新戊二醇以及2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇构成的组中的至少一种化合物和2,2-二羟甲基丙酸。

作为增链剂,也可以使用聚氨基化合物。在一个实施方式中,聚酯聚氨酯树脂有时优选不含有脲键。

[0053] 作为聚酯聚氨酯树脂的制造方法,没有特别限制,能够使用公知的方法。例如,可以将聚酯多元醇以及聚异氰酸酯、根据需要的所述增链剂一并加入反应容器中,也可以分开加入。总之,相对于体系内的聚酯多元醇以及增链剂的羟值的合计与聚异氰酸酯的异氰酸酯基的合计,异氰酸酯基/羟基的官能团的比率优选为0.9以上且1.1以下,更优选为0.98以上且1.02以下,特别优选为1。该反应能够通过在对异氰酸酯基非活性的溶剂的存在下或不存在下进行反应来制造。作为该溶剂,可以举出酯类溶剂(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯等)、醚类溶剂(例如二噁烷、四氢呋喃、二乙基醚等)、酮类溶剂(例如环己酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)、芳香族烃类溶剂(例如苯、甲苯、二甲苯等)以及它们的混合溶剂。作为溶剂,从降低环境负荷的观点出发,优选乙酸乙酯或甲乙酮。作为反应装置,不限于具备搅拌装置的反应罐,也可以使用捏合机、双轴挤出机等混合混炼装置。

[0054] 为了促进氨基甲酸酯反应,可以使用通常的氨基甲酸酯反应中使用的催化剂。作为这样的催化剂,例如能够使用锡类催化剂(例如月桂酸三甲基锡、二月桂酸二甲基锡、三甲基锡氢氧化物、二甲基锡二氢氧化物、辛酸亚锡等)、铅类催化剂(例如红油酸酯、红-2-乙基己酸酯等)胺类催化剂(例如三乙胺、三丁胺、吗啉、二氮杂双环辛烷、二氮杂双环十一碳烯等)等。

[0055] 从粘接性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚氨酯树脂中的聚酯部分的玻璃化转变温度(Tg)优选为40℃~150℃,更优选为45℃~120℃,进一步优选为50℃~90℃,特别优选为60℃~70℃。

从粘接性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚氨酯树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为30℃~150℃,更优选为40℃~140℃,进一步优选为50℃~90℃,特别优选为60℃~70℃。

[0056] 从导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚氨酯树脂的数均分子量(Mn)优选为5,000~100,000,更优选为10,000~80,000,进一步优选为20,000~60,000,特别优选为25,000~50,000。从导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚氨酯树脂的重均分子量(Mw)优选为20,000~400,000,更优选为40,000~320,000,进一步优选为80,000~240,000。

[0057] 从导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚氨酯树脂中的每一个氨基甲酸酯键的分子量优选为200~8,000,更优选为200~5,000,进一步优选为300~2,000,特别优选为400~1,500,最优选为700~1,000。

在聚酯聚氨酯树脂中,在每一个分子存在40个氨基甲酸酯键、数均分子量为32,000的情况下,每一个氨基甲酸酯键的分子量为800($32,000/40=800$)。在聚酯聚氨酯树脂每一个分子具有X个氨基甲酸酯键、数均分子量为Y的情况下,聚酯聚氨酯树脂中的每一个氨基甲酸酯键的分子量为Y/X。在由原料组成计算的情况下,也能够将相对于作为聚酯聚氨酯树脂(C)的原料的聚酯多元醇1摩尔反应的异氰酸酯基的摩尔数看作“聚酯聚氨酯树脂中的氨基甲酸酯键的个数”。

[0058] 从粘接性以及导电性的观点出发,聚氨酯树脂(C)的酸值(优选为聚酯聚氨酯树脂的酸值)优选为0mgKOH/g~50mgKOH/g,更优选为0.1mgKOH/g~20mgKOH/g,进一步优选为0.1mgKOH/g~5mgKOH/g,特别优选为1.0mgKOH/g~5.0mgKOH/g。

从耐热性的观点出发,聚酯聚氨酯树脂(C)的酸值优选为20mgKOH/g以下,特别优选为5.0mgKOH/g以下。

本公开中的树脂的酸值的测定方法是使用酚酞溶液作为指示剂,用氢氧化钾苄醇溶液中和滴定试样而求出酸值的方法。

[0059] 其中,从粘接性、导电性以及耐热性的观点出发,聚酯聚氨酯树脂优选为包含具有数均分子量为1,000~50,000的聚酯结构的聚酯聚氨酯树脂,更优选为包含具有数均分子量为2,000~40,000的聚酯结构的聚酯聚氨酯树脂,进一步优选为包含具有数均分子量为3,000~30,000的聚酯结构的聚酯聚氨酯树脂,特别优选为包含具有数均分子量为8,000~30,000的聚酯结构的聚酯聚氨酯树脂,最优选为具有数均分子量为15,000~30,000的聚酯结构的聚酯聚氨酯树脂。

[0060] 本公开的粘接剂组合物可以含有聚氨酯树脂(C)。聚氨酯树脂(C)可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

从焊接耐热性、粘接性以及导电性的观点出发,聚氨酯树脂(C)的含量(优选为聚酯聚氨酯树脂的含量)相对于粘接剂组合物的总固体分量优选为1质量%~50质量%,更优选为5质量%~40质量%,特别优选为15质量%~35质量%。

[0061] <导电性填料(D)>

从导电性以及焊接耐热性的观点出发,本公开的粘接剂组合物优选还包含导电性

填料(G)。

导电性填料的体积电阻率优选小于 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

作为导电性填料(D),可以优选举出由导电性金属(例如金、铂、银、铜、镍等)或其合金构成的金属粒子。从降低成本的观点出发,导电性填料(D)也可以是不是单一组成的粒子的粒子。不是单一组成的粒子的粒子(以下也称为“覆盖粒子”)具有核体和附着在核体上的覆盖层。核体由金属或树脂构成。覆盖层由导电性高的材料形成。所述核体优选由选自自由镍、二氧化硅、铜以及树脂构成的组中的至少一种材质构成,更优选由导电性的金属或其合金构成。所述覆盖层优选为由导电性优异的材质构成的层,优选为由导电性金属或导电性聚合物构成的层。

导电性金属例如可以举出金、铂、银、锡、锰以及钢及其合金。导电性聚合物可以举出聚苯胺、聚乙炔等。其中,从导电性方面出发,优选为银。

还可以举出氧化铟锡等导电性金属氧化物、炭黑等。

[0062] 从成本以及导电性的观点出发,覆盖粒子的覆盖层的比例相对于核体100质量份优选为1质量份~40质量份,更优选为5质量份~30质量份。

[0063] 所述覆盖粒子优选为覆盖层完全覆盖核体的粒子。核体的一部分也可以露出。在核体的一部分露出的情况下,从容易维持导电性的观点出发,核体的被覆盖层覆盖的面积相对于核体的表面面积的比例优选为70%以上。

[0064] 导电性填料(D)的形状只要可以得到所需的导电性,则没有限定。导电性填料(D)的形状优选为球状、薄片状、叶状、树枝状、板状、针状、棒状或葡萄状。

[0065] 从导电性以及储存稳定性的观点出发,导电性填料(D)的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,特别优选为 $4\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。

本说明书中的填料的平均粒径是使用激光衍射、散射法粒度分布测定装置LS13320(贝克曼-库尔特公司制),利用旋风干燥粉末样品模块测定填料而得到的体积基准的粒度分布中的D50平均粒径。D50平均粒径表示来自体积基准的粒度分布的微粒侧的粒子的累计值为50体积%的粒度的直径的平均粒径。

[0066] 本公开的粘接剂组合物优选还包含导电性填料(D)。由此,可以提供具有导电性的粘接剂组合物。导电性填料(D)可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

从导电性、耐热性以及储存稳定性的观点出发,导电性填料(D)的含量相对于所述粘接剂组合物中的聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及可以作为任意成分含有的聚酯聚氨酯树脂(C)的合计量100质量份,优选为1质量份~500质量份,更优选为10质量份~350质量份,特别优选为10质量份~200质量份。

[0067] 在本公开中,“所述粘接剂组合物中的聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及可以作为任意成分含有的聚酯聚氨酯树脂(C)的合计量100质量份”是指:

在粘接剂组合物含有聚酯聚氨酯树脂(C)的情况下,表示聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及聚酯聚氨酯树脂(C)的合计量100质量份,

在粘接剂组合物不含有聚酯聚氨酯树脂(C)的情况下,表示聚酯聚酰胺树脂(A)以及环氧树脂(B)的合计量100质量份。

[0068] <咪唑硅烷化合物(E)>

从导电性以及粘接性的观点出发,本公开的粘接剂组合物优选还包含咪唑硅烷化

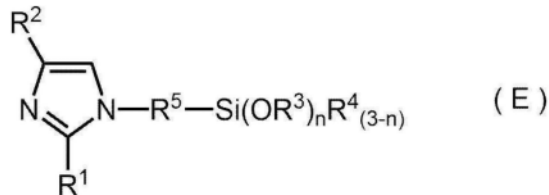
合物(E)。

咪唑硅烷化合物(E)表示具有一个以上的咪唑环结构和一个以上的硅烷结构的化合物。推定咪唑硅烷化合物(E)作为环氧树脂(B)的固化剂起作用。

从导电性以及粘接性的观点出发,咪唑硅烷化合物(E)优选为具有一个咪唑环结构和一个甲硅烷基的化合物。

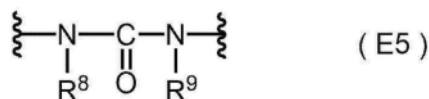
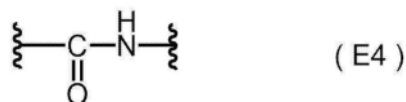
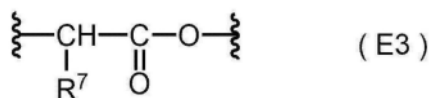
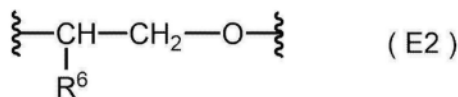
作为咪唑硅烷化合物(E),从导电性以及粘接性的观点出发,可以优选出由下述式(E)表示的化合物或其酸加成物。

[0069] [化学式1]



[0070] 式(E)中, R^1 以及 R^2 各自独立地表示氢原子、饱和烃基、不饱和烃基或芳基,所述各基团可以具有取代基。 R^3 以及 R^4 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^3 的至少一个是烷基,所述烷基可以具有取代基。 n 表示1~3的整数。 R^5 表示亚烷基、或亚烷基的一部分被式(E2)~式(E5)中的至少任一个取代的基团。

[0071] [化学式2]



[0072] 式(E2)、式(E3)以及式(E5)中, R^6 表示氢原子或羟基。 R^7 表示氢原子、烷基或芳基。 R^8 以及 R^9 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基,所述各基团可以具有取代基。波浪线部分表示与其他结构的结合位置。

[0073] 如果粘接剂组合物含有咪唑硅烷化合物(E)(特别是由所述式(E)表示的化合物),则对金属(特别是镀金的铜箔)的粘接性提高。这表明硅烷结构以及咪唑环结构与金属表面具有高亲和性。因此,推定通过其相互作用粘接性提高。此外,咪唑环结构也可以与环氧树脂(B)反应。因此,推定在后述的回流工序中也能够维持该粘接性提高作用。

[0074] 咪唑硅烷化合物(E)优选为一个分子中同时具有咪唑环结构和烷氧基甲硅烷基的化合物。通过本公开的粘接性组合物还包含具有烷氧基甲硅烷基的咪唑硅烷化合物(E),能够进一步提高焊接耐热性。

所述咪唑环结构中的咪唑环可以具有取代基(例如饱和烃基以及不饱和烃基等)。

在式(E)中, R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 为烷基的情况下,其碳原子数优选为1~3。

作为构成咪唑硅烷化合物 (E) 的咪唑环结构, 可以举出咪唑环结构、2-烷基咪唑环结构、2,4-二烷基咪唑环结构以及4-乙烯基咪唑环结构等。

在咪唑硅烷化合物 (E) 中, 所述烷氧基甲硅烷基和咪唑环结构优选经由亚烷基或者亚烷基的一部分被式 (E2) ~ 式 (E5) 中的任一个取代的基团结合。

式 (E) 的 R^5 中的所述亚烷基的碳原子数优选为1~10, 更优选为3~7。

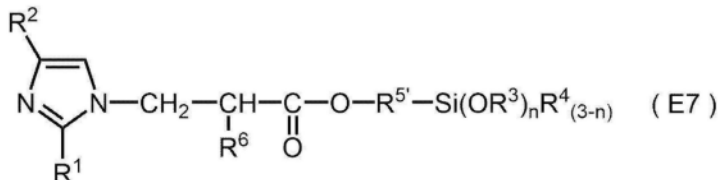
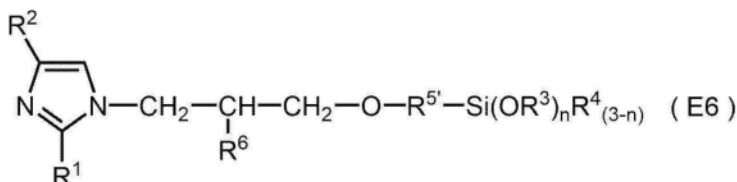
咪唑硅烷化合物 (E) 例如能够通过咪唑化合物与3-环氧丙氧基烷基硅烷化合物等的反应来适当地合成。

咪唑硅烷化合物 (E) 可以是通过烷氧基甲硅烷基的水解而产生的硅烷醇化合物, 也可以是通过硅烷醇化合物的脱水缩合反应而产生的聚有机硅氧烷化合物, 还可以是它们的混合物。

作为与由式 (E) 表示的化合物加成的酸, 例如可以举出乙酸、乳酸、水杨酸、苯甲酸、己二酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、酒石酸、马来酸、偏苯三酸、磷酸以及异氰尿酸等。它们能够单独使用一种, 或者并用两种以上。

[0075] 作为咪唑硅烷化合物 (E), 从导电性以及粘接性的观点出发, 更优选由下述式 (E6) 或式 (E7) 表示的化合物或其酸加成物。

[0076] [化学式3]



[0077] 式 (E6) 以及式 (E7) 中, R^1 以及 R^2 各自独立地表示氢原子、饱和烃基、不饱和烃基或芳基, 所述各基团可以具有取代基。 R^3 以及 R^4 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^3 的至少一个是烷基, 所述烷基可以具有取代基。 n 表示1~3的整数。 R^5 表示亚烷基。 R^6 表示氢原子或羟基。

[0078] 式 (E6) 以及式 (E7) 的 R^5 中的亚烷基的碳原子数优选为1~10, 更优选为3~7。

[0079] 作为咪唑硅烷化合物 (E), 例如可以举出1-(2-羟基-3-三甲氧基甲硅烷基丙氧基丙基)咪唑、1-(2-羟基-3-三乙氧基甲硅烷基丙氧基丙基)咪唑、1-(2-羟基-3-三丙氧基甲硅烷基丙氧基丙基)咪唑、1-(2-羟基-3-三丁氧基甲硅烷基丙氧基丙基)咪唑、1-(2-羟基-3-三乙氧基甲硅烷基丙氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-三乙氧基甲硅烷基丙氧基丙基)-4-甲基咪唑、1-(3-氧代-4-三甲氧基甲硅烷基丙氧基丙基)咪唑、以及1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基氨基)咪唑等。

[0080] 其中, 从耐热性良好, 提高对溶剂的溶解性的观点出发, 由所述式 (E6) 或式 (E7) 表示的化合物或其酸加成物更优选为由式 (D6) 表示的化合物的酸加成物。

[0081] 由所述式 (E6) 表示的化合物能够通过使咪唑化合物与3-环氧丙氧基丙基硅烷化合物反应等而适当地得到。

作为咪唑化合物,例如可以举出咪唑、2-烷基咪唑、2,4-二烷基咪唑以及4-乙基咪唑等。

作为3-环氧丙氧基丙基硅烷化合物,例如可以举出3-环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二烷氧基烷基硅烷、3-环氧丙氧基丙基烷氧基二烷基硅烷等。

其中,特别优选咪唑与3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的反应物。

由所述式(E7)表示的化合物能够通过使咪唑化合物与3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等反应等而适当地得到。

[0082] 本公开的粘接剂组合物可以单独含有一种咪唑硅烷化合物(E),也可以含有两种以上。

从导电性以及粘接性的观点出发,咪唑硅烷化合物(E)的含量相对于所述粘接剂组合物中的聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及可以任意地含有的聚酯聚氨酯树脂(C)的合计量100质量份,优选为0.05质量份~20质量份,更优选为0.1质量份~10质量份,特别优选为1质量份~5质量份。

[0083] <无机填料(F)>

从焊接耐热性以及导电性的观点出发,本公开的粘接剂组合物优选还包含不具有导电性的无机填料(F)(以下也简称为“无机填料(F)”),更优选还包含不具有导电性的无机填料(F)以及后述的不具有导电性的有机填料(G)。

本说明书中的不具有导电性的无机填料(F)以及后述的不具有导电性的有机填料(G)为前述的导电性填料(D)以外的无机填料或有机填料。

[0084] 作为无机填料(F),没有特别限制,例如可以举出非导电性无机填料以及导电性无机填料。作为非导电性无机填料,例如可以举出碳酸钙粒子、氧化钛粒子、氧化铝粒子、氧化锌粒子、滑石粒子、二氧化硅粒子等。作为导电性无机填料,例如可以举出炭黑粒子等。

其中,从所得到的固化物的初期、焊接后、长期可靠性试验后以及冷热循环试验后的导电性的观点出发,作为无机填料(F),优选为选自由滑石粒子以及二氧化硅粒子构成的组中的至少一种粒子,更优选为滑石粒子。

[0085] 无机填料(F)的平均粒径没有特别限定,从所得到的固化物的初期、焊接后、长期可靠性试验后以及冷热循环试验后的导电性、涂布性以及涂布厚度调整性的观点出发,优选为 $0.001\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,更优选为 $0.005\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$,特别优选为 $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。

[0086] 无机填料(F)可以单独使用一种,也可以使用两种以上。从焊接耐热性以及导电性的观点出发,无机填料(F)优选为两种以上,更优选为两种。

从粘接性、导电性以及固化性的观点出发,无机填料(F)的含量相对于所述粘接剂组合物中的聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及可以任意地含有的聚酯聚氨酯树脂(C)的合计量100质量份,优选为0.1质量份~50质量份,更优选为0.5质量份~20质量份,特别优选为1质量份~10质量份。

[0087] <有机填料(G)>

从焊接耐热性、导电性以及耐湿热性的观点出发,本公开的粘接剂组合物优选含有不具有导电性的有机填料(G)(以下也简称为“有机填料(G)”)。

作为有机填料(G),例如可以举出(甲基)丙烯酸树脂粒子、聚丁二烯粒子、尼龙粒子、聚烯烃粒子、聚酯粒子、聚碳酸酯粒子、聚乙烯醇粒子、聚乙烯醚粒子、聚乙烯醇缩丁醛

粒子、硅橡胶粒子、聚氨酯粒子、酚醛树脂粒子以及聚四氟乙烯粒子等。

有机填料在与聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及可以任意地含有的聚酯聚氨酯树脂(C)溶解的情况下,能够提高这些树脂的相容性。此外,从进一步提高这些树脂的相容性以及液体稳定性的观点出发,特别优选有机硅粒子、聚丁二烯粒子、(甲基)丙烯酸树脂粒子或聚氨酯粒子。

[0088] 有机填料(G)的平均粒径没有特别限定,从涂布性以及涂布厚度调整性的观点出发,优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0089] 本公开的粘接剂组合物可以含有有机填料(G)。有机填料(G)可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

从粘接性、导电性以及固化性的观点出发,有机填料(G)的含量相对于所述粘接剂组合物中的聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及可以任意地含有的聚酯聚氨酯树脂(C)的合计量100质量份,优选为1质量份 \sim 50质量份,更优选为5质量份 \sim 40质量份,特别优选为10质量份 \sim 20质量份。

[0090] 本公开的树脂剂组合物可以以不影响粘接剂组合物的功能的程度含有前述的成分以外的其他添加剂。

作为其他添加剂,例如可以举出前述以外的其他热塑性树脂、增粘剂、阻燃剂、固化剂、固化促进剂、偶联剂、抗热老化剂、流平剂、消泡剂以及溶剂等。

[0091] 作为所述其他热塑性树脂,例如可以举出苯氧基树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚氨酯树脂、聚缩醛树脂、聚乙烯类树脂、聚丙烯类树脂以及聚乙烯类树脂等。这些热塑性树脂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0092] 作为所述增粘剂,例如可以举出香豆酮-茛树脂、萘烯树脂、萘烯-酚醛树脂、松香树脂、对叔丁基苯酚-乙炔树脂、苯酚-甲醛树脂、二甲苯-甲醛树脂、石油类烃树脂、氢化烃树脂以及松节油类树脂等。这些增粘剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0093] 所述阻燃剂可以是有机类阻燃剂以及无机类阻燃剂中的任一种。

作为有机类阻燃剂,例如可以举出磷类阻燃剂、氮类阻燃剂以及硅类阻燃剂等。

作为磷类阻燃剂,例如可以举出磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、磷酸胍、聚磷酸胍、磷酸铵、聚磷酸铵、磷酸铵、聚磷酸铵、磷酸氨基甲酸酯、聚磷酸氨基甲酸酯、三二乙基膦酸铝、三甲基乙基次膦酸铝、三二苯基次膦酸铝、双二乙基次膦酸锌、双甲基乙基次膦酸锌、双二苯基次膦酸锌、双二乙基次膦酸氧钛、四二乙基次膦酸钛、双甲基乙基次膦酸钛、四甲基乙基次膦酸钛、双二苯基次膦酸钛、四二苯基次膦酸钛等。

作为氮类阻燃剂,例如可以举出三聚氰胺、蜜白胺、三聚氰胺氰尿酸酯等三嗪类化合物、氰尿酸化合物、异氰尿酸化合物、三唑类化合物、四唑化合物、重氮化合物、尿素等。

作为硅类阻燃剂,例如可以举出有机硅化合物、硅烷化合物等。

作为无机类阻燃剂,例如可以举出金属氢氧化物、金属氧化物、碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、硼酸锌、水合玻璃等。

作为金属氢氧化物,例如可以举出氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化锆、氢氧化钡、氢氧化钙等。

作为金属氧化物,例如可以举出氧化锡、氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氧化钼、氧化镍等。

这些阻燃剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0094] 所述固化剂是用于通过与环氧树脂(B)反应而形成交联结构的成分。固化剂例如可以举出酸类固化剂、碱性活性氢类固化剂、聚硫醇类固化剂、酚醛清漆树脂类固化剂、尿素树脂类固化剂以及三聚氰胺树脂类固化剂。

作为酸类固化剂,例如可以举出胺类固化剂(例如脂肪族二胺、脂肪族类多胺、环状脂肪族二胺以及芳香族二胺等)、聚酰胺胺类固化剂、脂肪族多元羧酸、脂环式多元羧酸、芳香族多元羧酸以及它们的酸酐等。

作为碱性活性氢固化剂,例如可以举出双氰胺、有机酸二酰肼等。

这些固化剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0095] 作为脂肪族二胺类固化剂,例如可以举出乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、六亚甲基二胺、聚亚甲基二胺、聚醚二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺以及三甲基六亚甲基二胺等。

[0096] 作为脂肪族多胺类固化剂,例如可以举出二亚乙基三胺、亚氨基双(六亚甲基)三胺、三六四胺、四亚乙基五胺、氨基乙基乙醇胺、三(甲基氨基)己烷、二甲基氨基丙基胺、二乙基氨基丙基胺以及甲基亚氨基双丙基胺等。

[0097] 作为环状脂肪族二胺类固化剂,例如可以举出薄荷烯二胺、异佛尔酮二胺、双(4-氨基-3-甲基二环己基)甲烷、二氨基二环己基甲烷、双(氨基甲基)环己烷、N-乙基氨基哌嗪、3,9-双(3-氨基丙基)2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷以及间苯二甲胺的氢化物等。

[0098] 作为芳香族二胺类固化剂,例如可以举出间苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜、二氨基二乙基二苯基甲烷以及间苯二甲胺等。

[0099] 作为脂肪族多元羧酸类固化剂以及酸酐类固化剂,例如可以举出琥珀酸、己二酸、十二烯基琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐以及聚癸二酸酐等。

[0100] 作为脂环式多元羧酸类固化剂以及酸酐类固化剂,例如可以举出甲基四氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、甲基纳迪克酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、三烷基四氢邻苯二甲酸、甲基环二羧酸以及它们的酸酐等。

[0101] 作为芳香族多元羧酸类固化剂以及酸酐类固化剂,例如可以举出邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸、二苯甲酮四羧酸、乙二醇二醇双偏苯三酸、甘油三偏苯三酸以及它们的酸酐等。

[0102] 作为聚硫醇类固化剂,例如可以举出巯基化环氧树脂以及巯基丙酸酯等。

[0103] 作为酚醛清漆类固化剂,例如可以举出苯酚酚醛清漆类固化剂以及甲酚酚醛清漆类固化剂等。

[0104] 在本公开的粘接剂组合物含有所述固化剂的情况下,从粘接性以及耐热性的观点出发,固化剂的含量的官能团当量相对于环氧树脂(B)的环氧基1摩尔当量优选为0.2摩尔当量~2.5摩尔当量,更优选为0.4摩尔当量~2.0摩尔当量。

[0105] 所述固化促进剂是为了促进环氧树脂(B)的反应而使用的成分,能够使用叔胺类固化促进剂、叔胺盐类固化促进剂以及咪唑类固化促进剂等。

这些固化促进剂可以单独使用一种,也能够将两种以上组合使用。

[0106] 作为三级胺类固化促进剂,例如可以举出苄基二甲胺、2-三(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、四甲基胍、三乙醇胺、N,N'-二甲基哌嗪、三亚乙基二

胺以及1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯等。

[0107] 作为三级胺盐类固化促进剂,例如可以举出1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯的甲酸盐、辛酸盐、对甲苯磺酸盐、邻苯二甲酸盐、苯酚盐或苯酚酚醛清漆树脂盐、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯的甲酸盐、辛酸盐、对甲苯磺酸盐、邻苯二甲酸盐、苯酚盐以及苯酚酚醛清漆树脂盐等。

[0108] 作为咪唑类固化促进剂,例如可以举出2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪异氰尿酸加成物、2-苯基咪唑异氰尿酸加成物、2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑以及2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑等。

[0109] 在本公开的粘接剂组合物含有固化促进剂的情况下,从粘接性以及耐热性的观点出发,所述固化促进剂的含量相对于环氧树脂(B)100质量份优选为1质量份~10质量份,更优选为2质量份~5质量份。

[0110] 作为所述偶联剂,例如可以举出硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂、铝酸盐类偶联剂以及锆类偶联剂等。

作为硅烷类偶联剂,例如可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基甲硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-异氰酸酯丙基三乙氧基甲硅烷、咪唑硅烷等。

它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0111] 作为所述抗热老化剂,例如可以举出酚类抗氧化剂、硫类抗氧化剂以及磷类抗氧化剂等。

作为酚类抗氧化剂,例如可以举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、正十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、四(亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷等。

作为硫类抗氧化剂,例如可以举出二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-二硫代丙酸酯等。

作为磷类抗氧化剂,例如可以举出亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯等。

它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0112] 本公开的粘接剂组合物能够通过混合聚酯聚酰胺树脂(A)、环氧树脂(B)以及根据需要的其他成分来制备。

由于本公开的粘接剂组合物优选以溶液或分散液的状态使用,因此优选含有溶剂。

作为溶剂,例如可以举出醇类、酮类、芳香族烃类、酯类以及脂肪烃类等。

作为醇类,例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、苄醇、乙二

醇单甲醚、丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚以及二丙酮醇等。

作为酮类,例如可以举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮、环己酮以及异佛尔酮等。

作为芳香族烃类,例如可以举出甲苯、二甲苯、乙基苯以及均三甲苯等。

作为酯类,例如可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯等。

作为脂肪族烃类,例如可以举出己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷等。

聚酯聚酰胺树脂(A)容易溶解于质子性溶剂中,其中优选含有醇类的溶剂。

这些溶剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。如果本公开的粘接剂组合物为含有溶剂的溶液或分散液,则能够顺利地进行对被粘物的涂布以及粘接剂组合物层的形成,并且能够容易地得到所需厚度的粘接剂组合物层。

[0113] 在本公开的粘接剂组合物含有溶剂的情况下,从包括涂膜形成性的作业性等观点出发,溶剂的固体成分浓度优选为3质量%~80质量%,更优选为10质量%~50质量%。

[0114] 由本公开的粘接剂组合物形成的优选的被粘物的材质例如可以举出高分子材料、金属材料等。作为高分子材料,例如可以举出聚酰亚胺树脂、聚醚醚酮树脂、聚苯硫醚树脂、芳族聚酰胺树脂以及液晶聚合物等。作为金属材料,例如可以举出铜、铝以及不锈钢等。被粘物的形状没有特别限定。通过利用本公开的粘接剂组合物粘接作为被粘物的两个部件彼此,能够制造一体化的复合物。两个部件的材质可以相同,也可以不同。通过使用本公开的粘接剂组合物,能够制造具有粘接剂组合物层的产品(例如覆盖膜、接合片等),所述粘接剂组合物层具有粘接性。

[0115] 在本公开的粘接剂组合物中,从焊接耐热性、粘接性以及防潮性的观点出发,将本公开的粘接剂组合物固化而成的固化物在23℃的水中浸渍24小时时的吸水率优选为4%以下,更优选为3%以下,特别优选为2.7%以下。所述吸水率的下限值为0%。

本公开中的粘接剂组合物的固化物的吸水率以如下方式计算。将片材、粘接剂组合物层以及片材依次重合,得到重合体。将重合体在150℃、3MPa的条件下加热压接5分钟后,在160℃下加热固化2小时,制作厚度100 μ m的粘接剂组合物的固化物。由此,得到层叠体。层叠体是依次层叠片材、粘接剂组合物的固化物以及片材而成的。依据JIS K 7114(2001),将层叠体在23℃的水中浸渍24小时时的吸水率作为粘接剂组合物的固化物的吸水率。

[0116] (带粘接剂组合物层的层叠体以及层叠体)

本公开的带粘接剂组合物层的层叠体是使用了本公开的粘接剂组合物的层叠体。本公开的带粘接剂组合物层的层叠体具备粘接剂组合物层和与所述粘接剂组合物层的至少一个面相接的基材膜。所述粘接剂组合物层是由本公开的粘接剂组合物的未固化物构成的粘接剂组合物层、所述粘接剂组合物一部分固化而成的B阶段状的粘接剂组合物层、或者所述粘接剂组合物固化而成的固化层。

在本公开中,“粘接剂组合物的未固化物”表示粘接剂组合物的未固化状态。

在本公开中,“粘接剂组合物层为B阶段状”是指粘接剂组合物层的一部分开始固化的半固化状态。换言之,B阶段状是通过加热等使粘接剂组合物层的固化进一步进行的状态。

在使用包含溶剂的粘接剂组合物的情况下,由本公开的粘接剂组合物的未固化物构成的所述粘接剂组合物层优选为从本公开的粘接剂组合物中除去溶剂的至少一部分后的层。

[0117] 本公开的带粘接剂组合物层的层叠体以及本公开的层叠体优选具有基材,更优选在基材上具有由本公开的粘接剂组合物构成的层。

作为基材,没有特别限制,能够使用公知的基材。

作为基材,优选为膜状的基材(基材膜)。

作为基材膜,优选为树脂膜,更优选为聚酰亚胺膜或芳族聚酰胺膜,特别优选为聚酰亚胺膜。

所述聚酰亚胺膜或芳族聚酰胺膜只要具有电绝缘性,则没有特别限定,可以举出仅由聚酰亚胺树脂或芳族聚酰胺树脂构成的膜、含有聚酰亚胺树脂或芳族聚酰胺树脂和添加剂的膜等。在形成粘接剂组合物层的一侧,可以实施表面处理。

所述基材的厚度没有特别限制,优选为 $3\mu\text{m} \sim 125\mu\text{m}$ 。

所述粘接剂组合物层的厚度优选为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。

[0118] 作为制造本公开的带粘接剂组合物层的层叠体的方法,例如可以举出将含有溶剂的本公开的粘接剂组合物涂布于基材膜(例如聚酰亚胺膜等)的表面而形成粘接剂组合物层后,从所述粘接剂组合物层除去所述溶剂的至少一部分的方法(以下也称为“第一方法”)等。通过第一方法,能够制造具有B阶段状的粘接剂组合物层的层叠体。

除去所述溶剂时的干燥温度优选为 $40^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$,更优选为 $70^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ 。

干燥通过使涂布有粘接剂组合物的层叠体通过炉中来进行。在炉中进行热风干燥、远红外线加热以及高频感应加热等。

本公开的带粘接剂组合物层的层叠体根据需要还可以在所述粘接剂组合物层的表面上具有用于保管等的脱模性膜。

作为所述脱模性膜,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、有机硅脱模处理纸、聚烯烃树脂涂布纸、聚甲基戊烯(TPX)膜、氟类树脂膜等。脱模性膜可以是公知的。

[0119] B阶段状的粘接剂组合物层的厚度优选为 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,特别优选为 $10\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。

所述基材膜以及粘接剂组合物层的厚度根据用途来选择,但为了提高电特性,基材膜也可以是更薄的厚度。作为所述基材膜的优选厚度,与前述的所述基材的优选厚度相同。

在本公开的带粘接剂组合物层的层叠体中,粘接剂组合物层的厚度(A)与基材膜的厚度(B)之比(A/B)优选为 $1 \sim 10$,更优选为 $1 \sim 5$ 。此外,优选粘接剂组合物层的厚度比基材膜的厚度厚。

[0120] 作为制造本公开的层叠体的方法,例如,在将含有溶剂的本公开的粘接剂组合物涂布在基材膜的表面上之后,以与本公开的带粘接剂组合物层的层叠体的情况相同的方式进行干燥,接着,使形成的粘接剂组合物层的表面与被粘物面接触,进行层压(例如在 $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下热层压)。由此,可以得到层叠体(基材膜/粘接剂组合物层/被粘物)。层叠体(基材膜/粘接剂组合物层/被粘物)是依次层叠基材膜、粘接剂组合物层以及被粘物而成的。接

着,可以优选举出将该层叠体(基材膜/粘接剂组合物层/被粘物)加热压接,进而通过后固化将粘接剂组合物层固化而形成固化层的方法。

加热压接的条件只要能够压接,则没有特别限制,优选在150℃~200℃以及压力1MPa~3MPa的条件下进行1分钟~60分钟。后固化的条件没有特别限制,但优选为100℃~200℃、30分钟~4小时。

固化层的厚度优选为5μm~100μm,更优选为5μm~70μm,进一步优选为5μm~50μm,特别优选为10μm~40μm。

被粘物没有特别限制,可以举出前述的被粘物。其中,优选金属被粘物,更优选铜箔或镀敷的铜箔,特别优选镀金的铜箔。

对被粘物的形状以及大小等也没有特别限制,能够使用公知的被粘物。

[0121] 本公开的层叠体具备将本公开的粘接剂组合物固化而成的固化层。

作为本公开的层叠体的一个实施方式,可以举出柔性覆铜层叠板。

即,本公开的柔性覆铜层叠板具有将由本公开的粘接剂组合物构成的粘接剂组合物固化而成的固化层。本公开的柔性覆铜层叠板优选为具备聚酰亚胺膜或芳族聚酰胺膜、将本公开的粘接剂组合物固化而成的固化层和铜箔的层叠体。

在本公开的柔性覆铜层叠板中,所述固化层以及所述铜箔可以形成在聚酰亚胺膜或芳族聚酰胺膜的两面上。本公开的粘接剂组合物与含有铜的物品的粘接性优异。因此,本公开的柔性覆铜层叠板作为一体化物的稳定性优异。

[0122] 所述聚酰亚胺膜或芳族聚酰胺膜的结构与前述的本公开的覆盖膜中的聚酰亚胺膜或芳族聚酰胺膜相同。

所述固化层的厚度优选为5μm~50μm,更优选为10μm~40μm。

作为所述铜箔,没有特别限定,可以举出电解铜箔以及轧制铜箔等。

所述铜箔也可以利用公知的金属(例如金以及银等)或合金进行镀敷。

[0123] 作为本公开的带粘接剂组合物层的层叠体的一个实施方式,可以举出后述的接合膜、电磁波屏蔽膜以及覆盖膜等。

[0124] -接合膜-

本公开的接合膜使用了本公开的粘接剂组合物。本公开的接合膜优选具备将本公开的粘接剂组合物一部分固化而成的B阶段状粘接剂组合物层和与所述粘接剂组合物层的至少一个面相接的脱模膜。

本公开的接合膜也是上述的本公开的带粘接剂组合物层的层叠体的一个实施方式。

本公开的接合膜也可以是在两张脱模性膜之间具备粘接剂组合物层的方式。

作为所述脱模性膜,可以使用前述的公知的脱模性膜。

所述脱模性膜的厚度优选为20μm~100μm。

所述粘接剂组合物层的厚度优选为5μm~100μm,更优选为10μm~60μm。

[0125] 作为制造本公开的接合片的方法,例如可以优选举出在脱模性膜的表面涂布含有溶剂的本公开的粘接剂组合物后,与前述的本公开的带粘接剂组合物层的层叠体的情况进行干燥的方法。

[0126] -电磁波屏蔽膜-

本公开的电磁波屏蔽膜使用了本公开的粘接剂组合物。本公开的电磁波屏蔽膜优选具有粘接剂组合物层。粘接剂组合物层是由本公开的粘接剂组合物的未固化物构成的粘接剂组合物层、将所述粘接剂组合物一部分固化而成的B阶段状的粘接剂组合物层、或者将所述粘接剂组合物固化而成的固化层。本公开的电磁波屏蔽膜更优选为具有将所述粘接剂组合物固化而成的固化层。

本公开的电磁波屏蔽膜优选具有所述粘接剂组合物层和保护层。

保护层只要是由绝缘性粘接剂组合物构成的层,则没有特别限定,只要是公知的层即可。保护层可以使用本公开的粘接剂组合物中使用的树脂成分。保护层可以由组成或硬度不同的两层以上的层形成。

根据需要,保护层可以含有固化促进剂、增粘剂、抗氧化剂、颜料、染料、增塑剂、紫外线吸收剂、消泡剂、流平剂、填充剂、阻燃剂、粘度调节剂以及防粘连剂等。

[0127] 本公开的电磁波屏蔽膜中的粘接剂组合物层的厚度没有特别限制,从导电性以及与接地电路的连接性的观点出发,优选为 $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0128] 接着,对本公开的电磁波屏蔽膜的制造方法的具体方式进行说明。

作为本公开的电磁波屏蔽膜的制造方法,例如可以举出在剥离性膜的一个面上涂布保护层用粘接剂组合物并干燥而形成保护层,在所述保护层上涂布本公开的粘接剂组合物并干燥而形成粘接剂组合物层的方法等。

通过例示的制造方法,能够得到依次层叠粘接剂组合物层、保护层以及剥离性膜而成的电磁波屏蔽膜。

[0129] 设置粘接剂组合物层以及保护层的方法可以是公知的涂布方法。作为设置粘接剂组合物层以及保护层的方法,例如可以举出凹版涂布方式、吻合涂布方式、模涂方式、唇式涂布方式、逗点涂布方式、刮板涂布方式、辊涂方式、刮刀涂布方式、喷涂方式、棒涂方式、旋转涂布方式、浸渍涂布方式等。

[0130] 本公开的电磁波屏蔽膜例如能够通过热压粘接到印刷线路板上。所述粘接剂组合物层通过加热变软,通过加压流入设置在印刷线路板上的接地部。由此,接地电路与导电性粘接剂电连接。其结果,屏蔽效果提高。

实施例

[0131] 以下,基于实施例具体说明本公开。本公开并不限于这些实施例。以下,只要没有特别说明,“份”以及“%”分别表示“质量份”以及“质量%”。

[0132] <<使用的原料>>

1. 聚酯聚酰胺树脂(A)

<聚酯聚酰胺树脂(a1)的制作>

在具备搅拌机、回流脱水装置以及蒸馏管的烧瓶中,加入二聚酸7质量份、壬二酸406质量份、异佛尔酮二胺364质量份以及蒸馏水120质量份。将温度升温至 120°C ,使水馏出后,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的比例升温至 240°C ,保持1小时。向该反应产物中进一步添加壬二酸200质量份、新戊二醇125质量份以及作为酯化催化剂的四丁氧基钛酸酯2.1质量份,结果温度降低至 150°C 。再次升温至 220°C ,继续反应直到胺值达到 7.6mgKOH/g ,得到聚酯聚酰胺树脂(a1)。

[0133] <聚酯聚酰胺树脂(a2)的制作>

除了继续反应直到胺值达到4.3mgKOH/g以外,与聚酯聚酰胺树脂(a1)的制作同样地得到聚酯聚酰胺树脂(a2)。

[0134] 2. 不含聚酯的聚酰胺树脂(A')

<不含聚酯的聚酰胺树脂(a3)的制作>

在具备搅拌机、回流脱水装置以及蒸馏管的烧瓶中,加入壬二酸65质量份、十二烷二酸190质量份、哌嗪100质量份以及蒸馏水120质量份。将温度升温至120℃,使水馏出后,以20℃/小时的比例升温至240℃,继续反应3小时,得到聚酰胺树脂(a3)。该树脂的胺值为4.5mgKOH/g。

[0135] 3. 环氧树脂(B)

环氧树脂(b1):三菱化学(株)制三苯酚甲烷型环氧树脂“jER 1032H60”(商品名)

环氧树脂(b2):DIC(株)制双酚A酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-865”(商品名)

环氧树脂(b3):三菱化学(株)制双酚A型环氧树脂“jER 1055”(商品名)

[0136] 4. 聚氨酯树脂(C)

<聚氨酯树脂(c1)的制作>

在具备搅拌机、回流脱水装置以及蒸馏管的烧瓶中加入600质量份“PES-360HVXM30”(东亚合成(株)制Aron Melt(注册商标)PES-360HVXM30、数均分子量:20,000、玻璃化转变点:65℃)、100质量份甲苯以及20质量份新戊二醇。将温度升温至120℃,馏出100质量份含水溶剂后,将温度降至105℃,加入0.4质量份2,2-二羟甲基丙酸,使其溶解。然后,添加34质量份六亚甲基二异氰酸酯,30分钟后加入0.2质量份二月桂酸二丁基锡。继续反应6小时后,用甲苯/2-丙醇稀释,得到固体成分浓度调整为30%的聚酯聚氨酯树脂(c1)的溶液。聚酯聚氨酯树脂(c1)的数均分子量为36,000,重均分子量为140,000,酸值为2mgKOH/g。

[0137] <聚氨酯树脂(c2)的制作>

在具备搅拌机,回流脱水装置及蒸馏管的烧瓶中,加入600质量份“PES-360HVXM30”、100质量份甲苯、30质量份2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇。将温度升温至120℃,馏出100质量份含水溶剂后,将温度降至105℃,加入0.4质量份2,2-双(羟甲基)丙酸,使其溶解。然后,添加42质量份降冰片烷二异氰酸酯(NBDI),30分钟后加入0.2质量份二月桂酸二丁基锡。继续反应直到达到规定的分子量后,用甲苯/2-丙醇稀释,得到将固体成分浓度调整为30%的聚酯聚氨酯树脂(c2)的溶液。聚酯聚氨酯树脂(c2)的数均分子量为35,000,重均分子量为120,000,酸值为2mgKOH/g。

[0138] 5. 导电性填料(D)

福田金属箔粉工业(株)制铜粉“FCC-115A”(商品名)

[0139] 6. 咪唑硅烷化合物(E)

1-(2-羟基-3-三甲氧基甲硅烷基丙氧基丙基)咪唑

[0140] 6. 不具有导电性的无机填料(F)

无机填料(f1):日本AEROSIL(株)制“R972”(商品名;平均粒径16nm,二氧化硅粒子)

无机填料(f2):日本滑石(株)制滑石“SG-95”(商品名;平均粒径2.5μm,滑石粒子)

[0141] 7. 不具有导电性的有机填料(G)

有机填料 (g1): 根上工业 (株) 制丙烯酸酯珠“J-4P” (商品名; 平均粒径 $2.2\mu\text{m}$, 丙烯酸树脂粒子)

有机填料 (g2): 根上工业 (株) 制氨基甲酸酯珠“TK-800T” (商品名; 平均粒径 $8\mu\text{m}$, 聚氨酯树脂粒子)

[0142] 8. 阻燃剂

科莱恩公司制次磷酸金属盐“Exolit OP935” (商品名)

[0143] 9. 溶剂

由甲苯、甲基异丁基酮以及2-丙醇构成的混合溶剂 (质量比=100:20:20)

[0144] (实施例1~16以及比较例1~4)

在带搅拌装置的烧瓶中, 以表1所示的比例添加上述的原料, 在 60°C 加热下搅拌6小时, 使聚酯聚酰胺树脂 (A) 或不含聚酯的聚酰胺树脂 (A')、环氧树脂 (B)、聚氨酯树脂 (C)、咪唑硅烷化合物 (E) 以及固化促进剂溶解于溶剂中, 使导电性填料 (D)、无机填料 (F)、有机填料 (G) 以及阻燃剂分散, 由此制造了液状粘接剂组合物。然后, 使用这些所有的液状粘接剂组合物, 制作覆盖膜、接合片, 以及粘接试验片A以及B, 进行了下述的 (i) ~ (x) 的评价。将评价结果示出于表1。

[0145] (1) 覆盖膜的制作

在厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜的表面, 以干燥后的厚度为 $15\mu\text{m}$ 的方式辊涂液状粘接剂组合物, 在 120°C 下干燥2分钟, 得到具有粘接剂层的覆盖膜。

[0146] (2) 粘接试验片A的制作

准备福田金属箔粉工业 (株) 制厚度 $35\mu\text{m}$ 的轧制处理铜箔。使镜面与上述覆盖膜的粘接剂层面接触地重合, 在 150°C 、 0.3MPa 、 1m/分钟 的条件下进行层压, 得到层叠体 (聚酰亚胺膜/粘接剂层/铜箔)。所得到的层叠体 (聚酰亚胺膜/粘接剂层/铜箔) 是依次层叠聚酰亚胺膜、粘接剂层以及铜箔而成的。将所得到的层叠体 (聚酰亚胺膜/粘接剂层/铜箔) 在 150°C 、 3MPa 的条件下加热5分钟进行压接后, 进一步用烘箱在 160°C 下进行2小时的后固化。由此, 得到粘接试验片A。

[0147] (3) 接合片的制作

准备厚度 $35\mu\text{m}$ 的脱模性PET膜。准备将液状粘接剂组合物和福田金属箔粉工业 (株) 制铜粉“FCC-115A”配合成固体成分树脂整体的15质量%的混合物。在脱模性PET膜的表面, 以干燥后的厚度为 $25\mu\text{m}$ 的方式辊涂上述混合物, 在 140°C 下干燥2分钟, 得到具有粘接剂层的接合片。

[0148] (4) 粘接试验片B的制作

准备柔性印刷线路板。柔性印刷线路板具备镀镍的SUS304板 (厚度: $300\mu\text{m}$)、聚酰亚胺膜 (厚度: $25\mu\text{m}$)、电路图案 (材质: 铜)、覆盖膜 (厚度: $37.5\mu\text{m}$)。SUS304板、聚酰亚胺膜以及电路图案依次层叠而成。覆盖膜层叠在电路图案上。覆盖膜具有直径为 1mm 的通孔。

首先, 使SUS304板的镀镍处理面与上述接合片的粘接剂层面接触地重合, 在 150°C 、 0.3MPa 、 1m/分钟 的条件下进行层压, 得到层叠体 (SUS板/粘接剂层/脱模性PET膜)。层叠体 (SUS板/粘接剂层/脱模性PET膜) 是依次层叠SUS304板、粘接剂层以及脱模性PET膜而成的。然后, 从层叠体 (SUS板/粘接剂层/脱模性PET膜) 上剥离脱模性PET膜, 在露出的粘接剂层的表面, 在 150°C 、 3MPa 的条件下, 对柔性印刷线路板 (在厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜上形成有

铜箔电路,在该铜箔电路上层叠了具有直径为1mm的通孔的厚度 $37.5\mu\text{m}$ 的覆盖膜的布线板)加热压接5分钟后,进一步用烘箱在 160°C 下进行2小时的后固化。由此,制作粘接试验片B(SUS板/粘接剂层/柔性印刷线路板)。粘接试验片B是依次层叠SUS板、粘接剂层以及柔性印刷线路板而成的。

[0149] (i) 聚酯聚酰胺树脂(A)等的胺值

依据JIS K 7237(1995),通过电位差滴定法计算出树脂的胺值。将测定结果示出于表1。

[0150] (ii) 固化物的吸水率

使接合片重合,在 150°C 、3MPa的条件下加热压接5分钟后,在 160°C 下加热固化2小时,制作厚度 $100\mu\text{m}$ 的粘接剂固化物。依据JIS K 7114(2001),计算出将粘接剂固化物在 23°C 的水中浸渍24小时时的吸水率。将测定结果示出于表1。

[0151] (iii) 剥离粘接强度

为了评价粘接性,依据JIS C 6481“印刷线路板用覆铜层叠板试验方法”,在温度 23°C 以及拉伸速度 50mm/分钟 的条件下,测定从聚酰亚胺膜剥离各粘接试验片A的铜箔时的 180° 剥离粘接强度(N/cm)。测定时的粘接试验片的宽度为 1.0cm 。将测定结果示出于表1。

表1中,将“剥离粘接强度”的项目表示为剥离粘接强度的“初期”。将剥离粘接强度的测定值为 5.0N/cm 以上的试样表示为“A”。将剥离粘接强度的测定值为 3.5N/cm 以上且小于 5.0N/cm 的情况表示为“B”。将剥离粘接强度的测定值小于 3.5N/cm 的情况表示为“C”。

[0152] (iv) 长期湿热试验后的剥离粘接强度(长期的耐湿热性)

将各粘接试验片A在 85°C 、85%RH下保管1,000小时,依据JIS C 6481“印刷线路板用覆铜层叠板试验方法”,在温度 23°C 以及拉伸速度 50mm/分钟 的条件下,测定将保管后的各粘接试验片A的铜箔从聚酰亚胺膜剥离时的 180° 剥离粘接强度(N/mm)。测定时的粘接试验片的宽度为 1.0cm 。将测定结果示出于表1。

表1中,将“长期湿热试验后的剥离粘接强度(长期的耐湿热性)”的项目表示为剥离粘接强度的“ $85^\circ\text{C}/85\%RH1000\text{hr}$ 试验后”。将剥离粘接强度的测定值为 5.0N/cm 以上的情况表示为“A”。将剥离粘接强度的测定值为 3.5N/cm 以上且小于 5.0N/cm 的情况表示为“B”。将剥离粘接强度的测定值小于 3.5N/cm 的情况表示为“C”。长期湿热试验后的剥离粘接强度(长期的耐湿热性)的可容许的评价结果为“A”或“B”。

[0153] (v) 焊接耐热性(焊接时的外观、焊接处理后的剥离粘接强度)

依据JIS C 6481(1996),在下述的条件下进行试验。

绝对干燥焊接试验:依据JIS C 6481(1996),在 $105\pm 2^\circ\text{C}$ 下进行前处理之后,使聚酰亚胺膜的面朝上,在 260°C 的焊料浴中浮起60秒。

常湿焊接试验:依据JIS C 6481(1996),在 $105\pm 2^\circ\text{C}$ 下进行前处理后,在常湿下($23\pm 2^\circ\text{C}$, $50\sim 60\%RH$)放置24小时,然后使聚酰亚胺膜的面朝上,在 260°C 的焊料浴中浮起60秒。

对于各焊接试验后的粘接试验片A,通过目视分别评价有无粘接剂层的膨胀、剥离等外观异常。将评价结果示出于表1。

表1中,将“焊接时的外观”的项目表示为外观的“常湿焊接试验后”。将没有确认到微孔、膨胀以及剥离等外观异常的情况表示为“A”。将略微可见微孔的情况表示为“B”。将确

认到膨胀以及剥离等外观异常的情况表示为“C”。

[0154] 此外,对于常湿焊接试验后的粘接试验片A,依据JIS C 6481,在23℃下,测定从镀金的铜箔上剥离聚酰亚胺膜时的180°剥离粘接强度(N/cm)。测定时的粘接试验片的宽度为10mm,拉伸速度为50mm/分钟。测定时的粘接试验片的宽度为10mm。将测定结果示出于表1。

表1中,将“焊接处理后的剥离粘接强度”的项目表示为剥离粘接强度的“常湿焊接试验后”。将剥离强度的测定值为5.0N/cm以上的情况表示为“A”。将剥离强度的测定值为3.5N/cm以上且小于5.0N/cm的情况表示为“B”。将剥离强度的测定值小于3.5N/cm的情况表示为“C”。焊接处理后的剥离粘接强度的可容许结果为“A”或“B”。

[0155] (vi) 导电性(初期、连接电阻)

用电阻值测定器测定上述粘接试验片B(SUS板/粘接剂层/柔性印刷线路板)的SUS板与柔性印刷线路板的铜箔电路之间的连接电阻值。将测定结果示出于表1。

表1中,将“导电性(初期、连接电阻)”的项目表示为导电性的“初期”。将连接电阻值的测定值小于0.3Ω的情况表示为“A”。将连接电阻值的测定值为0.3Ω以上且小于1.0Ω的情况表示为“B”。将连接电阻值的测定值为1.0Ω以上的情况表示为“C”。

[0156] (vii) 长期湿热试验后的导电性

将上述粘接试验片B在85℃、85%RH的恒温恒湿槽中放置1,000小时。然后,用电阻值测定器测定粘接试验片B的SUS板与柔性印刷线路板的铜箔电路之间的连接电阻值。将测定结果示出于表1。

表1中,将“长期湿热试验后的导电性”的项目表示为导电性的“85℃/85%RH1000hr试验后”。将连接电阻值的测定值小于0.3Ω的情况表示为“A”。将连接电阻值的测定值为0.3Ω以上且小于1.0Ω的情况表示为“B”。将连接电阻值的测定值为1.0Ω以上的情况表示为“C”。

[0157] (viii) 焊接处理后的导电性(焊接后导电性、连接电阻)

将上述粘接试验片B在260℃的焊料浴中浮起60秒。然后,用电阻值测定器测定从焊料浴中取出的粘接试验片B的SUS板与柔性印刷线路板的铜箔电路之间的连接电阻值。将测定结果示出于表1。

表1中,将“焊接处理后的导电性(焊接后导电性、连接电阻)”的项目表示为导电性的“常湿焊接试验后”。将连接电阻值的测定值小于0.3Ω的情况表示为“A”。将连接电阻值的测定值为0.3Ω以上且小于1.0Ω的情况表示为“B”。将连接电阻值的测定值为1.0Ω以上的情况表示为“C”。

[0158] (ix) 阻燃性

将所述覆盖膜在160℃下加热固化2小时,依据UL-94进行阻燃性的评价。将评价结果示出于表1。

将满足“VTM-0”的判定基准的(VTM-0类)情况表示为“A”。将不满足“VTM-0”的判定基准的(VTM-1类或VTM-2类)表示为“F”。

[0159] (x) 粘接剂组合物的储存稳定性

将具有表1中记载的组成的实施例1~16以及比较例1~4的粘接剂组合物(粘接剂组合物)分别装入玻璃烧瓶中密封,在5℃下保管规定时间,观察组合物的结晶性。保管规定时间后,将确认到粘接剂组合物的凝胶化或液体分离的情况看作储存稳定性不良,按照下

述的评价基准进行粘接剂组合物的储存稳定性的评价。将评价结果示出于表1。

<评价标准>

A:1周以上未确认到凝胶化或液体分离。

F:小于1周内发生了凝胶化或液体分离。

[0160] [表1]

配合组成	实施例																比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4
聚酯聚酰胺树脂 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—
不含异氰基的亚胺树脂 (A')	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
不含异氰基的亚胺树脂 (A'')	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
环氧树脂 (B)	20	20	20	35	50	20	20	20	10	20	—	—	—	—	—	—	20	20	20	100
环氧树脂 (B')	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
环氧树脂 (B'')	—	—	—	—	—	—	—	—	10	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
聚醚树脂 (C)	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
导电性填料 (D)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
咪唑类化合物 (E)	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
阻燃剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
无机填料 (F)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
有机填料 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
阻燃剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
固化促进剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
溶剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
成分 (A) 和成分 (A')	250	300	300	300	300	300	350	350	350	350	400	450	450	450	250	250	250	300	300	350
固化物的吸水性(23°C×24hr)(%)	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
剥离粘接强度	2.6	2.2	2.6	2.7	2.7	2.8	2.2	2.0	2.1	1.9	1.7	2.1	1.7	2.1	2.6	2.6	5.3	5.3	4.1	2.5
初期	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
85°C/85%RH1000hr试验后	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	B
常湿焊接试验后	A	B	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	B	C	C	B
绝对干燥焊接试验后	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
常湿焊接试验后	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C
初期	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
85°C/85%RH1000hr试验后	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
常湿焊接试验后	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
阻燃剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
储存稳定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0161] 表1中记载的粘接剂组合物组成中的各成分栏的数值的单位为质量份。

[0162] 由所述表1所示的结果可知,实施例1~16的粘接剂组合物与比较例1~4的粘接剂组合物相比,所得到的固化物即使在常湿环境下焊接耐热性也优异,并且长期的耐湿热性也优异。

包含实施例3~16的粘接剂组合物、导电性填料(D)以及阻燃剂,所得到的固化物的阻燃性以及导电性优异。在实施例2~6中,改变了环氧树脂(B)的添加量,但在相对于聚酯聚酰胺树脂(A)100质量份添加了环氧树脂(B)35质量份以上的实施例4~6中,常湿焊接试验后的剥离粘接强度高。特别是在添加了咪唑类化合物(E)的实施例5中,所得到的粘接剂组合物在常湿焊接试验后的导电性也优异。在实施例11中,在粘接剂组合物中添加无机填料(F),改善了常湿焊接试验后的剥离粘接强度。在实施例12中,在粘接剂组合物中添加

无机填料(F)以及有机填料(G),改善了常湿焊接试验后的剥离粘接强度以及导电性。

[0163] 将2022年7月6日申请的日本专利申请第2022-109188号的公开内容通过参照整体并入本说明书中。

本说明书所记载的所有文献、专利申请以及技术规格通过参照并入本说明书中,其程度与具体且单独地记述通过参照并入的各文献、专利申请以及技术规格时相同。