



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106947409 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201610849680.3

(22)申请日 2013.06.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106947409 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(30)优先权数据

2012-147632 2012.06.29 JP

(62)分案原申请数据

201380033353.5 2013.06.28

(73)专利权人 大自达电线股份有限公司

地址 日本大阪府东大阪市岩田町2丁目3番
1号

(72)发明人 岩井靖 寺田恒彦 柳善治

山本祥久

(74)专利代理机构 北京市安伦律师事务所

11339

代理人 郭扬

(51)Int.Cl.

C09J 9/02(2006.01)

C09J 7/20(2018.01)

C09J 5/00(2006.01)

C09J 133/10(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

C09J 163/00(2006.01)

C09J 163/04(2006.01)

H05K 3/32(2006.01)

(56)对比文件

CN 101120627 A,2008.02.06,

CN 101133096 A,2008.02.27,权利要求10-
12.

CN 101268163 A,2008.09.17,权利要求1,
8,11-19.

审查员 张锦

权利要求书1页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

导电胶组成物、导电胶膜、黏合方法及线路
基板

(57)摘要

提供一种交联密度高、硬化后的粘胶层的物理性质高、且加工性能优越的导电胶组成物及使用了该导电胶组成物的导电胶膜。一种导电胶组成物,其特征在于:该导电胶组成物含有:每个分子含两个以上环氧基、且常温下为固体的双酚型环氧树脂(A)、每个分子含两个以上环氧基、且常温下为固体的酚醛清漆型环氧树脂(B)、含羧基树脂(C)、以及导电性填料(D),其中,含羧基树脂(C)由以下物质的至少一种构成:含羧基聚氨酯树脂(C-1)和含羧基聚丙烯酸树脂(C-2)。

1. 一种导电胶组成物,其特征在于:
该导电胶组成物含有:
每个分子含两个以上环氧基、且常温下为固体的双酚型环氧树脂(A)、
每个分子含两个以上环氧基、且常温下为固体的酚醛清漆型环氧树脂(B)、
含羧基树脂(C)、以及
导电性填料(D),
其中,
含羧基树脂(C)含有含羧基聚氨酯树脂(C-1),
双酚型环氧树脂(A)和酚醛清漆型环氧树脂(B)的比例为:重量比85:15~99:1。
2. 根据权利要求1所述的导电胶组成物,其特征在于:
上述双酚型环氧树脂(A)中环氧当量是800~10000。
3. 根据权利要求1所述的导电胶组成物,其特征在于:
上述酚醛清漆型环氧树脂(B)中环氧当量是90~300。
4. 根据权利要求1所述的导电胶组成物,其特征在于:
导电性填料(D)是选自以下群中的至少一种:由银粉、银包铜粉、铜粉构成的群。
5. 根据权利要求1所述的导电胶组成物,其特征在于:导电性填料(D)的平均粒径为3~50 μm 。
6. 根据权利要求1所述的导电胶组成物,其特征在于:
不含有双酚型环氧树脂(A)、酚醛清漆型环氧树脂(B)以及含羧基树脂(C)以外的硬化剂。
7. 一种导电胶膜,该导电胶膜是使用上述权利要求1~6中任意一项所述的导电胶组成物的导电胶层和保护层层压而形成的。
8. 根据权利要求7所述的导电胶膜,其特征在于:
导电胶层的厚度为15~100 μm 。
9. 根据权利要求7或8所述的导电胶膜,其特征在于:
用压力机使其初步黏合1周后进行热压黏合时的剥离强度在10N/cm以上。
10. 一种黏合方法,该方法由以下步骤构成:
步骤(1):将上述权利要求7~9中任意一项所述导电胶膜初步黏合在作为被黏合基材(X)的导电性补强板或软性基板上,
步骤(2):在通过步骤(1)得到的具有导电胶膜的被黏合基材(X)上叠加作为被黏合基材(Y)的软性基板或导电性补强板,并进行热压。
11. 一种线路基板,其特征在于:
该线路基板的至少一部分具有由软性基板、导电胶层及导电性补强板按照此表述顺序层叠而成的部位,其中,导电胶层是由权利要求7~9中任意一项所述的导电胶膜形成的。
12. 根据权利要求11所述的线路基板,其特征在于:
软性基板表面除补强板以外的面用电磁波屏蔽膜被覆。

导电胶组成物、导电胶膜、黏合方法及线路基板

[0001] 本申请是专利号为201380033353.5、申请日为2013年6月28日、名称为“导电胶组成物、导电胶膜、黏合方法及线路基板”的由同一申请人提交的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种导电胶组成物、导电胶膜、黏合方法及线路基板。

背景技术

[0003] 在软性印刷线路板中,经常会使用导电胶组成物及由此形成的导电胶膜。这种导电胶含有硬化性树脂和导电性填料。

[0004] 近年来,出于提高物理性能的观点,对上述导电胶的物理性能的要求也越来越高。具体而言,例如对耐热性、物理强度、耐水性、耐湿性、电性能等多种物理性能的要求越来越高。

[0005] 专利文献1~3公开了一种含有聚氨酯聚脲树脂(polyurethane polyurea resin)及环氧(epoxy,下同)基的硬化性聚氨酯聚脲(polyurethane polyurea)粘着剂组成物。在这种粘着剂组成物中需要进一步提高上述物理性质,同时需要充分控制加工特性。

[0006] 为了得到良好的耐热性、物理强度、耐水性、耐湿性及电阻性能,可以采用的方法如有:提高硬化后的膜的交联密度。为了获得高交联密度的树脂,需要增加反应部位,从这一观点考虑,需要使用官能基(functional group,下同)量多的环氧化合物。但官能基量多的环氧树脂分子量一般都较低,将其用作导电胶膜的话,容易溢出(bleed out),存在难以处理的问题。即,此时需要如图2所示地进行黏合,如果发生了溢出问题的话,树脂会如图3所示流出至黏合部分外部。

[0007] 用于改善上述问题的方法如有,同时使用两种以上的环氧树脂,使其中一种的分子量较高,另一种的分子量较低。但这种环氧树脂的混合物很难以环氧树脂整体发生均一反应,无法提高整体的交联密度。此外,如果使用了含有较多环氧基的低分子量环氧化合物的话,该低分子量的环氧化合物最开始的环氧基反应最快,从第二个、第三个开始,反应速度逐渐变慢,所以容易残存未反应的环氧基,交联密度的提高程度并不能达到理论值。因此,残存的官能基反而会导致物理性质低下。

[0008] 对比文献1同时使用了两种环氧树脂。但此处选择树脂并非出于与上述观点同样的考虑,而是为了同时使用软化点低的树脂和软化点高的树脂,以此产生弯折性。因此,对比文献1并没有像本发明那样为了提高硬化物的交联密度而进行研究,该对比文献1的目的并非解决上述课题。

[0009] 另外,还有如专利文献4那样的做法,即,通过导电胶黏合导电性补强板,使接地层和补强板之间进行电子连接,以此使补强板具有电磁波屏蔽能力。

[0010] 图4是这种线路基板的一例。在用于此种用途时,对上述各种物理性质、加工特性的要求更高。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1：特开(日本专利公开)2010-143981号公报专利文献2：国际公开2007/032463号公报专利文献3：特开(日本专利公开)2007-189091号公报专利文献4：特开(日本专利公开)2005-317946号公报。

发明概要

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明有鉴于上述课题,其目的在于提供一种交联密度高、硬化后的粘胶层的物理性质高、且加工性能优越的导电胶组成物及导电胶膜。

[0016] 解决课题的手段

[0017] 本发明提供一种导电胶组成物,其特征在于:

[0018] 该导电胶组成物含有:

[0019] 每个分子具有两个以上的环氧基、且常温下为固体的双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)、

[0020] 每个分子具有两个以上的环氧基、且常温下为固体的酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂(B)、

[0021] 含羧基(carboxyl group)树脂(C)、以及

[0022] 导电性填料(D),

[0023] 其中,含羧基(carboxyl group)树脂(C)含有选自以下群中的至少一种物质:由含羧基(carboxyl group)聚氨酯树脂(C-1)和含羧基(carboxyl group)聚丙烯酸(polyacrylic)树脂(C-2)构成的群。

[0024] 上述双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)和上述酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂(B)的比例最好为:重量比85:15~99:1。

[0025] 上述双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)中环氧当量(epoxy equivalent)最好是800~10000。

[0026] 上述酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂(B)中环氧当量(epoxy equivalent)最好是90~300。

[0027] 上述导电性填料(D)最好是选自以下群中的至少一种:由银粉、银包铜粉、铜粉构成的群。

[0028] 导电性填料(D)的平均粒径最好为3~50 μm 。

[0029] 此外,本发明的导电胶组成物的特征在于:不含有双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)、酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂(B)以及含羧基(carboxyl group)树脂(C)以外的硬化剂。

[0030] 此外,本发明还涉及一种导电胶膜,该导电胶膜是使用上述导电胶组成物的导电胶层和保护层层压而成的。

[0031] 此时,上述导电胶组成物的厚度最好为15~100 μm 。

[0032] 本发明的导电胶膜的特征在于:先用压力机(press machine)使其初步黏合,过1周后再进行热压黏合,此时的剥离强度在10N/cm以上。

[0033] 本发明涉及一种黏合方法,该方法由以下步骤构成:

[0034] 步骤(1):将上述导电胶膜先黏合在作为被黏合基材(X)的导电性补强板或软性基板上,

[0035] 步骤(2):在通过步骤(1)得到的具有导电胶膜的被黏合基材(X)上叠加作为被黏合基材(Y)的软性基板或导电性补强板进行热压。

[0036] 本发明还涉及一种线路基板,其特征在于:该线路基板的至少一部分具有由软性基板、导电胶层及导电性补强板按照此表述顺序层压而成的部位,其中,导电胶层是由所述导电胶膜形成的。

[0037] 上述线路基板中软性基板表面除补强板以外的面最好用电磁波屏蔽膜被覆。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明的导电胶组成物具有良好的耐热性、物理强度、耐水性、耐湿性、电性能,且在按压步骤后,膜中的成分不会出现溢出问题。另外,在具有高低差的基材的粘贴中使用该发明时,能够进行良好的黏合。此外,在初步黏合后长时间保存的情况下,也能够热压黏合步骤中保持良好的黏合性能。

附图说明

[0040] 图1为实施例中的剥离强度测定方法的示意图。

[0041] 图2为实施例中的互连电阻测定样品的一例。

[0042] 图3为实施例中的树脂流动情况的示意图。

[0043] 图4为使用本发明中的导电胶得到的线路基板的一例。

[0044] 实施方式

[0045] 下面详细说明本发明。

[0046] 本发明中的导电胶组成物的特征在于:该导电胶组成物含有:每个分子具有两个以上的环氧基、且常温下为固体的双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)、每个分子具有两个以上的环氧基、且常温下为固体的酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂(B)、含羧基(carboxyl group)树脂(C)、以及导电性填料(D),其中,含羧基(carboxyl group)树脂(C)含有选自以下群中的至少一种物质:由含羧基(carboxyl group)聚氨酯树脂(C-1)和含羧基(carboxyl group)聚丙烯酸(polyacrylic)树脂(C-2)构成的群。由这种本发明的导电胶组成物形成的黏合层硬化后的交联密度均一,且能够得到较高的交联密度。因此能够形成耐湿性、耐水性、耐热性、物理强度、电性能等都很优越的黏合层。此外,加工时不会出现溢出等问题,且能获得良好的加工特性。此外,在初步黏合后长时间保存的情况下,也能够热压黏合步骤中保持良好的黏合性能。

[0047] (双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)及酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂(B))

[0048] 本发明中使用的环氧树脂(A)是每个分子具有两个以上的环氧基、且常温下为固体的双酚(bisphenol)型环氧树脂。常温下为固体的意思是指在25°C且无溶剂的状态下呈现不具有流动性的固体状态。上述黏合层如果仅由酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂构成的话,会存在附着性能和成膜性能不良的问题,因此必须要有双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)。此外,要获得良好的加工性能,就需要使用常温下为固体的物质。

[0049] 上述双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)没有特别限定,例如可以是双酚(bisphenol)A型环氧树脂、双酚(bisphenol)F型环氧树脂、双酚(bisphenol)S型环氧树脂、

四溴双酚(tetrabromobisphenol)A型环氧树脂等。上述环氧树脂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。其中,从高黏合性、耐热性的观点来看,以双酚(bisphenol)A型环氧树脂或双酚(bisphenol)F型环氧树脂为宜。

[0050] 上述双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)最好使用环氧当量为800~10000的类型。这样能够进一步提高与补强板的黏合力,较为适宜。上述环氧当量的下限为1000更好,最好是1500。上述环氧当量的上限为5000更好,最好是3000。

[0051] 能够用作上述双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)的市售环氧树脂有EPICLON4050、7050、HM-091、HM-101(商品名、DIC株式会社生产)、JER1003F、1004、1004AF、1004FS、1005F、1006FS、1007、1007FS、1009、1009F、1010、1055、1256、4250、4275、4004P、4005P、4007P、4010P(商品名、三菱化学株式会社生产)等。

[0052] 上述酚醛清漆(novolac)型环氧树脂(B)是一种每个分子具有两个以上的环氧基、且常温下为固体的酚醛清漆(novolac)型环氧树脂。酚醛清漆(novolac)型环氧树脂的环氧树脂密度高,且与其他环氧树脂的混合性好,环氧基之间的反应性差异较小,所以能够使涂膜整体的交联密度既均一又高。

[0053] 上述酚醛清漆(novolac)型环氧树脂没有特别限定,如有甲酚酚醛清漆(cresol novolac)型环氧树脂、苯酚酚醛清漆(phenol novolac)型环氧树脂、 α -萘酚酚醛清漆(α -naphthol novolac)型环氧树脂、溴代酚醛清漆(brominated phenol novolac)型环氧树脂等。其中,从高黏合性、耐热性的观点考虑,以苯酚酚醛清漆(phenol novolac)型环氧树脂或甲酚酚醛清漆(cresol novolac)型环氧树脂为宜。

[0054] 上述酚醛清漆(novolac)型环氧树脂(B)的环氧当量以90~300为宜。这样能够提高树脂的耐热性。上述环氧当量的下限为150更佳,最好是170。上述环氧当量的上限为250更佳,最好是230。

[0055] 能够用作上述酚醛清漆(novolac)型环氧树脂(B)的市售环氧树脂如有EPICLONN-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-695、N-655-EXP-S、N-662-EXP-S、N-665-EXP、N-665-EXP-S、N-672-EXP、N-670-EXP-S、N-685-EXP、N-673-80M、N-680-75M、N-690-75M、N-740、N-770、N-775、N-740-80M、N-770-70M、N-865、N-865-80M(商品名、DIC株式会社生产)JER152、154、157S70(商品名、三菱化学株式会社生产)YDPN-638、YDCN-700、YDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-700-A(商品名、新日铁化学株式会社生产)等。

[0056] 本发明中的导电胶组成物的导电胶层中含有的上述双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)和酚醛清漆(novolac)型环氧树脂(B)的重量比最好是85:15~99:1。将其设置为上述比例,可以确保与补强板之间的黏合力,且能够在实际安装零部件时的回流焊(reflow)步骤中保证足够的耐热性。关于上述比例,如果双酚(bisphenol)型环氧树脂(A)的比例大于99:1的话,在实际安装零部件时,可能无法承受回流焊(reflow),所以不适合采用。而如果酚醛清漆(novolac)型环氧树脂(B)的比例大于85:15,则与被附着体(Ni-SUS、SUS、镀金电极、聚酰亚胺(polyimide)树脂等)的黏合力会降低,因此不适合采用。

[0057] 本说明书中的环氧当量是通过电位滴定测得的数值。

[0058] (含羧基(carboxyl group)树脂(C))

[0059] 本发明的导电胶组成物最好还含有选自以下群中的至少一种物质:由含羧基

(carboxyl group) 聚氨酯树脂(C-1)和含羧基(carboxyl group)聚丙烯酸(polyacrylic)树脂(C-2)构成的群。

[0060] 即,通过羧基(carboxyl group)和环氧基的反应来进行硬化,所以能够提高耐热性,能够提高与被附着体之间的黏合力。

[0061] 此外,羧基(carboxyl group)既可以在链的末端,也可以充当侧链,但以侧链为宜。

[0062] (含羧基(carboxyl group)聚氨酯树脂(C-1))

[0063] 下面就上述含羧基(carboxyl group)聚氨酯树脂(C-1)进行说明。

[0064] 含羧基(carboxyl group)聚氨酯树脂(C-1)是一种在分子内含有羧基(carboxyl group)的树脂,它可以通过使含羧基(carboxyl group)多元醇(polyol)化合物(1)、多元醇(polyol)(2)、短链二醇(diol)化合物(3)(根据需要)、聚胺(polyamine)化合物(4)(根据需要)、聚异氰酸酯(polyisocyanate)化合物(5)反应获得。在进行如此反应时,多元醇(polyol)化合物(1)使用具有羧基(carboxyl group)的物质,这样就能很好地获得含羧基(carboxyl group)聚氨酯树脂(C-1)。

[0065] 本说明书中的“聚氨酯”是聚氨酯和聚氨酯一脲(polyurethane-urea)的总称。必要时,该“聚氨酯”还可以是根据需要使胺(amine)成分进行反应所得到的物质。本说明书中“含活性氢基”是指能与异氰酸酯基(isocyanate group)发生反应、含有活性氢的官能基。这种“含活性氢基”具体来说如有羟基(羟基 hydroxyl group)、巯基(mercapto group)、羧基(carboxyl group)、氨基等。

[0066] 含羧基(carboxyl group)多元醇(polyol)化合物(1)是至少含有一个羧基(carboxyl group)和两个以上羟基(hydroxyl group)的化合物。具体如有:二羟甲基丙酸(dimethylol propanoic acid)、二羟甲基丁酸(dimethylol butanoic acid)等二羟甲基烷羧酸(dimethylol alkanolic acid);二羟甲基烷羧酸(dimethylol alkanolic acid)的烯化氧(alkylene oxide)低摩尔加合物(adduct)(末端官能基定量所得数均分子量小于500);二羟甲基烷羧酸(dimethylol alkanolic acid)的 ϵ -己内酯(ϵ -caprolactone)低摩尔加合物(adduct)(末端官能基定量所得数均分子量小于500);二羟甲基烷羧酸(dimethylol alkanolic acid)中的酸酐(acid anhydride)和丙三醇(glycerin)衍生(derived from)出的半酯(half ester)类;二羟甲基烷羧酸(dimethylol alkanolic acid)的羟基、具有不饱和键的单体(monomer,下同)、具有羧基(carboxyl group)和不饱和键的单体进行自由基反应所得到的化合物等。其中,从容易得到、容易调整酸价等的角度考虑,二羟甲基丙酸(dimethylol propanoic acid)、以及二羟甲基丁酸(dimethylol butanoic acid)等的二羟甲基烷羧酸(dimethylol alkanolic acid)较为适宜。设定聚氨酯树脂(C-1)中的多元醇(polyol)化合物(1)的含量时,既要保证所得到的聚氨酯树脂(C-1)与环氧的交联能够提高耐热性、耐久性,又要保证柔软性和黏合性。具体而言,设定反应成分中的多元醇(polyol)化合物(1)的含量时,最好使所得到的聚氨酯树脂(C-1)的酸价为3~100mgKOH/g。

[0067] 上述多元醇(polyol)(2)是具有两个以上的羟基的成分,最好使用数均分子量为500~3000的物质。上述多元醇(polyol)(2)仅指不属于上述多元醇(polyol)化合物(1)的物质。

[0068] 上述多元醇(polyol)(2)没有特别限定,可以使用以往用于合成氨基甲酸乙酯(urethane)的公知的多元醇(polyol)。多元醇(polyol)(2)的具体示例如有聚酯(polyester)多元醇(polyol)、聚醚(polyether,下同)多元醇(polyol)、聚碳酸酯(polycarbonate)多元醇(polyol)、以及其他多元醇(polyol)等。

[0069] 聚酯(polyester)多元醇(polyol)例如有下述物质通过缩聚反应所得到的物质:脂肪族二羧酸(dicarboxylic acid,下同)(例如,琥珀酸、己二酸(adipic acid,下同)、癸二酸(sebacic acid,下同)、戊二酸(Glutaric acid,下同)、壬二酸(azelaic acid,下同)等)以及/或者芳香族二羧酸(例如,间苯二甲酸(Isophthalic acid,下同)、对苯二甲酸(terephthalic acid,下同)等)、以及低分子量二醇(glycol)(例如,乙二醇(ethylene glycol)、1,2-丙二醇(1,2-propylene glycol)、1,3-丙二醇(1,3-propylene glycol)、1,4-丁二醇(1,4-butylene glycol)、1,6-己二醇(1,6-hexamethylene glycol)、新戊二醇(neopentyl glycol)、1,4-二羟甲基环己烷(1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexane)等)。

[0070] 上述聚酯(polyester)多元醇(polyol)的具体示例如有:聚己二酸乙二醇酯二醇(poly ethylene adipate diol)、聚己二酸丁二醇酯二醇(poly butylene adipate diol)、聚己二酸己二醇酯二醇(poly hexamethylene adipate diol)、聚己二酸新戊二醇酯二醇(poly neopentyl adipate diol)、聚己二酸乙/丁二醇酯二醇(poly ethylene/butylene adipate diol)、聚己二酸新戊/己二醇酯二醇(poly neopentyl/hexyl adipate diol)、聚己二酸-3-甲基戊二醇酯二醇(poly-3-methylpentane adipate diol)、聚间苯二甲酸丁二醇酯二醇(poly butylene isophthalate diol)、聚己内酯二醇(poly caprolactone diol)、聚-3-甲基戊内酯二醇(poly-3-methyl valerolactone diol)等。

[0071] 聚醚多元醇(polyol)的具体例子如有:聚乙二醇(poly ethylene glycol)、聚丙二醇(poly propylene glycol)、聚四甲撑二醇(poly tetramethylene glycol)、以及上述物质的无规/嵌段共聚物等。

[0072] 聚碳酸酯多元醇(polyol)的具体例子如有:聚碳酸丁二醇酯二醇(poly tetramethylene carbonate diol)、聚碳酸戊二醇酯二醇(poly Pentamethylene carbonate diol)、聚碳酸新戊二醇酯二醇(poly neopentyl carbonate diol)、聚碳酸己二醇酯二醇(poly hexamethylene carbonate diol)、聚碳酸1,4环己烷二甲醇酯二醇(poly 1,4-cyclohexane dimethylene carbonate diol)、以及上述物质的无规/嵌段共聚物等。

[0073] 其他多元醇(polyol)的具体例子如有:二聚物(dimer)二醇(diols)、聚丁二烯多元醇(poly butadiene polyol)及其氢加成物、聚异戊二烯多元醇(poly isoprene polyol)及其氢加成物、丙烯酸多元醇(acrylic polyol)、环氧多元醇(epoxy polyol)、聚醚酯多元醇(polyether-ester polyol)、硅氧烷改性多元醇(siloxane modified polyol)、 α,ω -聚甲基丙烯酸甲酯(α,ω -poly methyl methacrylate)二醇(diols)、 α,ω -聚甲基丙烯酸丁二醇酯二醇(α,ω -polybutylmethacrylate diol)等。

[0074] 多元醇(polyol)(2)的数均分子量(M_n 、通过末端官能基定量获取)没有特别限定,但以500~3,000为宜。多元醇(polyol)(2)的数均分子量(M_n)超过3,000的话,氨基甲酸乙酯

键(urethane bond)的凝聚力难以显现,机械性能呈下降趋势。另外,数均分子量超过3,000的结晶性多元醇(polyol)在作为覆膜时有时会引起白化。多元醇(polyol)(2)既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0075] 此外,用于获得聚氨酯树脂(C-1)的反应成分最好根据需要使用短链二醇(diol)成分(3),根据需要使用聚胺(polyamine)成分(4)。这样就更容易控制聚氨酯树脂的硬度、粘度等。短链二醇(diol)成分(3)的具体例子如有:乙二醇(ethylene glycol)、1,2-丙二醇(1,2-propylene glycol)、1,3-丙二醇(1,3-propylene glycol)、1,4-丁二醇(1,4-butylene glycol)、1,6-己二醇(1,6-hexamethylene glycol)、新戊二醇(neopentyl glycol)等的脂肪族二醇(glycol)及其烯化氧(alkylene oxide)低摩尔加合物(adduct)(末端官能基定量得到的数均分子量小于500);1,4-环己烷二甲醇(1,4-Bis hydroxymethyl cyclohexane)、2-甲基-1,1-环己烷二甲醇(2-methyl-1,1-cyclohexane dimethanol)等脂环族二醇(glycol)及其烯化氧(alkylene oxide)低摩尔加合物(adduct)(数均分子量小于500、同上);苯二甲醇(xylylene glycol)等芳香族二醇(glycol)及其烯化氧(alkylene oxide)低摩尔加合物(adduct)(数均分子量小于500、同上);双酚(bisphenol)A、硫化双酚(thiobisphenol)、磺化双酚(sulfone bisphenol)等双酚(bisphenol)及其烯化氧(alkylene oxide)低摩尔加合物(adduct)(数均分子量小于500、同上);C1~C18的烷基二乙醇胺(alkyl diethanolamine)等烷基二烷醇胺(alkyl dialkanolamine)等。

[0076] 聚胺(polyamine)化合物(4)的具体例子如下:短链有:亚甲基二胺(methylenediamine)、乙二胺(ethylenediamine)、丙二胺(trimethylene diamine)、己二胺(hexamethylenediamine)、辛二胺(octamethylene diamine)等脂肪族二胺(diamine)化合物;苯二胺(phenylene diamine)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenyl methane)、4,4'-二(氨基苯)甲烷(4,4'-methylenebis(phenylamine))、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-diaminodiphenyl ether)、4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-diaminodiphenylsulfone)等芳香族二胺(diamine)化合物;环戊基二胺(cyclopentyl diamine)、环己基二胺(cyclohexyl diamine)、4,4'-二氨基二环己基甲烷(4,4'-Diaminodicyclohexyl methane)、1,4-二氨基环己烷(1,4-diamino cyclohexane)、异佛尔酮二胺(isophorone diamine)等脂环族二胺(diamine)化合物等。此外,还可以将联氨(hydrazine)、碳二酰肼(carbodihydrazide)、己二酸二酰肼(Adipic acid dihydrazide)、癸二酸二酰肼(Sebacic acid dihydrazide)、邻苯二甲酸(phthalic acid)二酰肼(dihydrazide)等联氨(hydrazine)类用作二胺(diamine)化合物(4)。长链有:长链亚烃基二胺(alkylenediamine)、聚氧亚烃基二胺(polyoxy alkylenediamine)、末端氨基聚酰胺(amine polyamide)、硅氧烷改性(siloxane modified)聚胺(polyamine)类等。上述聚胺(polyamine)化合物(4)既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0077] 聚异氰酸酯(polyisocyanate)化合物(5)可以使用以往制造聚氨酯(polyurethane)时使用的公知的聚异氰酸酯(polyisocyanate)。聚异氰酸酯(polyisocyanate)(5)的具体例子如有:甲苯-2,4-二异腈酸酯(toluene-2,4-diisocyanate)、4-甲氧基-1,3-亚苯基二异腈酸酯(4-Methoxy-1,3-phenylene diisocyanate)、4-异丙基-1,3-亚苯基二异腈酸酯(4-Isopropyl-1,3-phenylene

diisocyanate)、4-氯-1,3-亚苯基二异氰酸酯(4-chlor-1,3-phenylene diisocyanate)、4-丁氧基-1,3-亚苯基二异氰酸酯(4-butoxy-1,3-phenylene diisocyanate)、2,4-二异氰酸酯二苯醚(2,4-diisocyanate diphenyl ether)、4,4'-亚甲基-二亚苯基异腈酸酯(4,4'-methylene bis(phenylene isocyanate))(MDI)、四甲基代苯对撑二异氰酸酯(Durylene diisocyanate)、二甲基二氨基联苯二异氰酸酯(tolidine diisocyanate)、苯二亚甲基二异氰酸酯(Xylylene diisocyanate)(XDI)、1,5-萘二异氰酸酯(1,5-naphthalenediisocyanate)、联苯胺二异氰酸酯(benzidine diisocyanate)、邻-硝基联苯胺二异氰酸酯(o-nitrobenzidinediisocyanate)、4,4'-二苄基二异氰酸酯(4,4'-diisocyanatedibenzyl)等芳香族二异氰酸酯(diisocyanate);亚甲基二异氰酸酯(methylenediisocyanate)、1,4-四亚甲基二异腈酸酯(1,4-tetramethylene diisocyanate)、1,6-六亚甲基二异腈酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate)、1,10-十亚甲基二异氰酸酯(1,10-Decamethylene diisocyanate)等的脂肪族二异氰酸酯(diisocyanate);1,4-环己基二异氰酸酯(1,4-cyclohexylene diisocyanate)、4,4-亚甲基二(环己基异氰酸酯)(4,4-methylenebis(cyclohexyl isocyanate))、1,5-四氢萘二异氰酸酯(1,5-tetrahydro naphthalenediisocyanate)、异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate)、氢化(hydrogenation)MDI、氢化(hydrogenation)XDI等脂环族二异氰酸酯(diisocyanate);上述二异氰酸酯(diisocyanate)与低分子量的多元醇(polyol)或聚胺(polyamine)进行反应使末端成为异氰酸酯(isocyanate)之后所得到的聚氨酯(polyurethane)预聚物等。如果要得到具有较好的耐候性的聚合物组成物的话,最好使用脂肪族二异氰酸酯(diisocyanate)及脂环族二异氰酸酯(diisocyanate)。

[0078] 聚异氰酸酯(polyisocyanate)化合物(5)的异氰酸酯基(isocyanate group)与上述含羧基(carboxyl group)多元醇(polyol)化合物(1)、多元醇(polyol)(2)、短链二醇(diol)化合物(3)(根据需要)、聚胺(polyamine)化合物(4)(根据需要)等的活性氢基(但不包括(1)的羧基(carboxyl group))的当量比最好为0.5~1.5。在上述范围内可以得到耐热性、机械强度都很高的氨基甲酸乙酯(urethan),以此较为适宜。

[0079] 还可以采用末端部分有封闭基的结构。即,还可以采用如下获得的结构:在异氰酸酯基(isocyanate group)过剩的条件下进行反应,以此形成异氰酸酯(isocyanate)末端,使其异氰酸酯(isocyanate)末端与单官能基化合物进行反应,以此获得末端封闭的结构。

[0080] (聚氨酯(polyurethane)树脂(C-1)的制造方法)

[0081] 聚氨酯(polyurethane)树脂(C-1)可以用以往公知的聚氨酯(polyurethane)制造方法来制造。具体而言,首先,在存在或不存在分子内不含活性氢的有机溶剂的条件下,使由含羧基(carboxyl group)多元醇(polyol)化合物(1)、多元醇(polyol)(2)、根据需要作为链增长剂选用的短链二醇(diol)化合物(3)、聚胺(polyamine)化合物(4)(根据需要)、聚异氰酸酯(polyisocyanate)(5)组成的反应成分进行反应,获得反应物(例如预聚物)。关于反应成分的组合成分,一般来说,只要能够形成具有末端异氰酸酯基(isocyanate group)的预聚物即可。此外,反应时采用一次完成法(one shot method)或多步法,通常将温度设为20~150℃,设为60~110℃更佳,反应至达到理论异氰酸酯(isocyanate)%。

[0082] 关于所得到的反应物(预聚物),需要时,还可以使聚胺(polyamine)化合物(4)参与反应,使链增长,以得到需要的分子量。此外,最好在以下条件下进行反应:聚异氰酸酯

(polyisocyanate) 化合物(5)的异氰酸酯基(isocyanate group)(2)与含羧基(carboxyl group)多元醇(polyol)化合物(1)、多元醇(polyol)(2)、短链二醇(diol)化合物(3)以及聚胺(polyamine)化合物(4)合计的活性氢基(化合物(1)的羧基(carboxyl group)除外)的当量比为0.5~1.5。

[0083] 如上获得的聚氨酯(polyurethane)树脂(C-1)的重均分子量(Mw)最好为1,000~1,000,000,因为此时聚氨酯(polyurethane)的柔软性、黏合性、耐热性及涂镀性能等特性会更有效地发挥。此外,本说明书中的“重均分子量(Mw)”和“数均分子量(Mn)”在没有特别说明的情况下是指用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的聚苯乙烯(polystyrene)换算的值。

[0084] 在本发明中,合成氨基甲酸乙酯(urethane)时可以根据需要使用催化剂。例如有月桂酸二丁基锡(DIBUTYLTIN LAURATE)、月桂酸二辛基锡(dioctyltin laurate)、辛酸亚锡(stannous octoate)、辛酸锌、钛酸四正丁酯(Tetra n-butyl titanate)等金属和有机酸、无机酸的盐、以及有机金属衍生物、三乙胺(Triethylamine)等有机胺、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(Diazabicycloundecene)类催化剂等。

[0085] 聚氨酯(polyurethane)树脂(C-1)既可以不通过溶剂合成也可以通过有机溶剂合成。有机溶剂可以使用对于异氰酸酯基(isocyanate group)呈惰性的有机溶剂,或者是使用与反应成分相比对于异氰酸酯基(isocyanate group)呈低活性的有机溶剂。有机溶剂的具体例子如有:丙酮(acetone)、甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)、甲基异丁基酮(methyl isobutyl ketone)、环己酮(cyclohexanone)等酮(ketone)类溶剂;甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)、Swasol(商品名、cosmo石油株式会社生产)、Solvesso(商品名、EXXON 化学株式会社生产)等芳香族类烃类(hydrocarbons)溶剂;正己烷(n-hexane)等脂肪族类烃类(hydrocarbons)溶剂;甲醇(methanol)、乙醇(ethanol)、异丙醇(Isopropylalcohol)等醇(alcohol)类溶剂;二恶烷(dioxane)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)等醚(ether)类溶剂;乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙酸丁酯(Butyl acetate)、乙酸异丁酯(isobutyl acetate)等酯(ester)类溶剂;乙二醇乙醚乙酸酯(ethyleneglycolethyl ether acetate)、丙二醇甲醚乙酸酯(propylene glycolmethyl ether acetate)、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯(3-methyl-3-Methoxybutyl acetate)、乙基-3-乙氧基丙酸酯(ethyl-3-ethoxy propionate)等二醇醚酯(glycolether ester)类溶剂;二甲基甲酰胺(dimethylformamide)、二甲基乙酰胺(Dimethylacetamide)等酰胺(Amide)类溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-Pyrrolidone)等内酰胺(lactam)类溶剂等。

[0086] 在合成氨基甲酸乙酯(urethane)时,如果异氰酸酯基(isocyanate group)残留在聚合物末端,最好进行异氰酸酯基(isocyanate group)封端反应(Termination)。异氰酸酯基(isocyanate group)的封端反应(Termination)可以通过与异氰酸酯基(isocyanate group)具有反应性的化合物进行。这种化合物可以举出:一元醇(monoalcohol)、一元胺(monoamine)等单官能性化合物;具有对异氰酸酯(isocyanate)反应性不同的两种官能基的化合物。这种化合物的具体例子如有:甲醇(methyl alcohol)、乙醇(ethyl alcohol)、正丙醇(n-propyl alcohol)、异丙醇(Isopropylalcohol)、正丁醇(n-butyl alcohol)、异丁醇(isobutyl alcohol)、叔丁醇(tert-butyl alcohol)等一元醇(monoalcohol);一乙胺(monoethylamine)、正丙胺(n-propylamine)、二乙胺(Diethylamine)、二正丙胺(di-

n-propylamine)、二正丁胺(di-n-Butylamine)等一元胺(monoamine);单乙醇胺(monoethanolamine)、二乙醇胺(diethanolamine)等烷醇胺(alkanolamine)等。其中,烷醇胺(alkanolamine)的反应控制较为简单,因此适宜采用。

[0087] (丙烯酸树脂(acrylic resin)(C-2))

[0088] 本发明中可以使用的丙烯酸树脂(acrylic resin)(C-2)是分子内含有羧基(carboxyl group)的树脂,其与环氧(epoxy)树脂发生交联反应。该丙烯酸树脂(acrylic resin)(C-2)如下获得:通过游离基聚合、阳离子聚合及阴离子聚合等常规聚合法使含羧基(carboxyl group)聚合性单体(6)与其他聚合性单体(7)聚合。

[0089] 含羧基(carboxyl group)聚合性单体(6)可以使用丙烯酸(acrylic acid)、甲基丙烯酸(methacrylic acid)、含羧基(carboxyl group)丙烯酸酯(acrylic acid ester)、例如2-丙烯酰氧乙基-琥珀酸(2-acryloyloxyethyl Succinic acid)、2-丙烯酰氧乙基六氢化邻苯二甲酸酯(2-acryloyloxyethyl hexahydrophthalate)、2-丙烯酰氧乙基-邻苯二甲酸(2-acryloyloxyethyl phthalic acid)、含羧基(carboxyl group)甲基丙烯酸酯(methacrylic acid ester)、例如2-甲基丙烯酰氧乙基-琥珀酸(2-methacryloyloxyethyl Succinic acid)、2-甲基丙烯酰氧乙基六氢化邻苯二甲酸酯(2-methacryloyloxyethylhexahydrophthalate)、2-甲基丙烯酰氧乙基邻苯二甲酸(2-methacryloyloxyethyl-phthalic acid)等,其中,从反应性和容易入手等因素考虑,以丙烯酸(acrylic acid)和甲基丙烯酸(methacrylic acid)为宜(以下有时将“丙烯酰基(acryl)”和“甲基丙烯酰基(methacryl)”一起写为“(甲基)丙烯酰基((meth)acryl)”)。

[0090] 其他聚合性单体(7)可以使用多种物质,其中以(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)类单体为宜。上述(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)类单体的具体例子如有:(甲基)丙烯酸甲酯(methyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸乙酯(ethyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸正丙酯(n-propyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异丙酯(Isopropyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸正丁酯(n-butyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异丁酯(isobutyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸仲丁酯(sec-butyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸叔丁酯(tert-butyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸戊酯(amyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异戊酯(Isoamyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸庚酯(Heptyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸正辛酯(n-octyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异辛酯(isooctyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯(2-ethylhexyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸环己酯(cyclohexyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸壬酯(nonyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异壬酯(Isononyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异癸酯(isodecyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸十二酯(Dodecyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸十三酯(tridecyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸正十二酯(n-lauryl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸正十八酯(n-Stearyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异十八酯(isostearyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸二环戊酯(DICYCLOPENTANYL(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异冰片酯(isobornyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸苯氧乙酯(Phenoxyethyl(meth)acrylate)、N-(甲基)丙烯酰氧乙基六氢化邻苯二甲酰亚胺(N-(meth)acryloyloxyethyl hexahydrophthalimide)等。另外,其他聚合性单体(7)可以使用苯乙烯(styrene)类单体或丙烯腈(acrylonitrile)类单体。上述单体既可以单独使用一种

也可以组合使用两种以上。

[0091] 丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的酸价越高,交联点越多,耐热性越高。但以酸价过高的丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)为成分获取的导电胶组成物存在过硬导致柔软性降低,或者羧基(carboxyl group)不能与环氧树脂(epoxy)等完全反应,耐久性下降的问题。因此,丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的酸价以3~100mgKOH/g为宜。

[0092] 如果用(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)和长链醇(alcohol)的酯(ester)作为聚合性单体的话,所得到的丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的玻璃化转变点(Tg)会降低。使用这种玻璃化转变点(Tg)低的丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2),能够得到柔软性和黏合性都很好的导电胶组成物。而如果用(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)和短链醇(alcohol)的酯(ester)、(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)、苯乙烯(styrene)、或丙烯腈(acrylonitrile)作为聚合性单体的话,所得到的丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的玻璃化转变点(Tg)会升高。使用这种玻璃化转变点(Tg)高的丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的话,会得到耐热性和耐久性都很好的导电胶组成物。即,选择聚合成分的种类、比例时,使丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的玻璃化转变点(Tg)为适当数值,这样就能获得柔软性、黏合性、耐热性、耐久性。具体来说,最好用两种以上的(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)类单体作为含有双键的成分。此外,丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的玻璃化转变点(Tg)最好是一20~30°C。丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的玻璃化转变点(Tg)超过30°C的话,柔软性和黏合性会降低。而如果丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的玻璃化转变点(Tg)小于一20°C的话,耐热性和耐久性会下降。

[0093] (丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的制造方法)

[0094] 例如,用乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合或块状聚合等以往公知的聚合方法使含羧基(carboxyl group)聚合性单体(6)和其他聚合性单体(7)进行聚合,以此就能得到丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)。例如,在溶液聚合中,只需要在存在聚合引发剂的条件下在适当的溶剂中使聚合成分进行聚合即可。

[0095] 在溶液聚合中使用的溶剂种类没有特别限定,只要不会对聚合反应造成不良影响即可。溶剂的具体例子如有:水;甲醇(methanol)、乙醇(ethanol)、异丙醇(Isopropylalcohol)、正丙醇(n-propyl alcohol)、正丁醇(n-butyl alcohol)、异丁醇(isobutyl alcohol)、叔丁醇(tert-butyl alcohol)、正戊醇(n-pentyl alcohol)、乙基溶纤剂(ethylcellosolve)、丁基溶纤剂(butyl cellosolve)、丙二醇单甲醚(propylene glycolmonomethyl ether)、乙二醇(ethyleneglycol)、丙二醇(propylene glycol)、二甘醇(diethylene glycol)等醇(alcohol)类溶剂;石油醚(petroleum ether)、己烷(hexane)、庚烷(heptane)等脂肪族烃(hydrocarbons)类溶剂;苯(benzene)、甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)等芳香族烃(hydrocarbons)类溶剂;二乙醚(diethyl ether)、二丁醚(dibutyl ether)、四氢呋喃(tetrahydrofuran) (THF)、二恶烷(dioxane)等醚(ether)类溶剂;甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)、2-戊酮(2-pentanone)、3-戊酮(3-pentanone)、2-庚酮(2-heptanone)、3-庚酮(3-heptanone)、2-辛酮(2-octanone)、环己酮(cyclohexanone)、环戊酮(cyclopentanone)、甲基异丁基酮(methyl isobutyl ketone)等酮(ketone)类溶剂;乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙酸丙酯(propyl acetate)、乙酸丁酯(Butyl acetate)等酯(ester)类溶剂;N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide)

(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(N,N-Dimethylacetamide)、N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone)(NMP)等酰胺(Amide)类溶剂。

[0096] 溶剂的使用量根据聚合反应的条件适当设定。通常来说,与聚合成分的质量比在0.1~100倍左右较为适宜,0.2~20倍左右更佳。上述溶剂既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0097] 聚合引发剂可以使用以往公知的种类。聚合引发剂的具体例子如有:过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide)、二丁基过氧化物(Dibutyl Peroxide)、过氧化羟基异丙苯(cumene hydroPeroxide)等过氧化物类;偶氮二异丁腈(azobisisobutyronitrile)、偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(azobis(2,4-dimethylvaleronitrile))等偶氮(azo)类聚合引发剂。上述聚合引发剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。聚合引发剂的使用量没有特别限定,通常来说,相对于聚合成分的质量来说为0.1~10质量%左右。

[0098] 聚合反应的温度根据反应条件适当设定。通常来说,温度只要是在室温(25°C)~所使用溶剂的沸点以下即可。此外,为了调整所得到的丙烯酸树脂(acrylic resin)(C-2)的聚合度,还可以在聚合反应类物质中添加硫醇(mercaptan)类等链转移剂或对苯二酚(hydroquinone)等阻聚剂。

[0099] 为了满足黏合性、耐热性、耐久性、相溶性(compatibility)、涂镀性能等各种性能,如上得到的丙烯酸树脂(acrylic resin)(C-2)的重均分子量(Mw)为1,000~1,500,000较恰当,在5,000~1,000,000之间更好。

[0100] (环氧(epoxy)树脂与含羧基(carboxyl group)树脂的混合比)

[0101] 本发明中,双酚(bisphenol)型环氧(epoxy)树脂(A)和酚醛清漆(Novolac)型环氧(epoxy)树脂(B)的混合物与聚氨酯(polyurethane)树脂(C-1)和丙烯酸树脂(acrylic resin)(C-2)的混合比最好为70:30~30:70。将其设置在上述范围之内,成膜性好,且耐热性易于调整,因此较为适宜。

[0102] (其他成分)

[0103] 关于本发明中的导电胶组成物,除了上述(A)、(B)、(C)以外,最好不要添加参与硬化反应的成分。即,通常情况下,最好不要含有与环氧(epoxy)化合物一起使用的环氧(epoxy)硬化剂。

[0104] 本发明的导电胶组成物特别适合在软性线路基板中黏合基板和导电性补强材料。将其用于该用途时,最好使用不含有上述环氧(epoxy)硬化剂的类型。

[0105] 关于用途,下文将会详细说明。在进行了初步黏合后,需要通过热压进行黏合,但由于制造步骤的原因,有时会在初步黏合之后保管很长时间(一周以上),然后再进行热压。此时,可能初步黏合时的加热步骤会导致硬化反应开始进行,在保管期间硬化反应进展迅速,由此导致热压黏合步骤中无法得到足够的黏合强度。

[0106] 考虑到这种情况,不使用上述环氧(epoxy)硬化剂,这样就不会出现上述问题,即使在初步黏合后保管很长一段时间再进行热压黏合,黏合步骤后的剥离强度也会在10N/cm以上,能够保持良好的黏合性能,因此较为适宜。

[0107] 本发明中不宜使用的硬化剂是指用于促进聚氨酯(polyurethane)树脂和环氧(epoxy)树脂的反应或促进环氧(epoxy)树脂之间的反应的物质。这种硬化剂如有:异氰酸酯(isocyanate)化合物、含有羟基(hydroxyl group)的化合物、碳化二亚胺

(carbodiimide)化合物、噁唑啉(oxazoline)化合物、硅醇(silanol)化合物、氮杂环丙烷(Aziridine)化合物、酸酐(acid anhydride)化合物、叔胺(tertiary amine)化合物、磷化氢(phosphine)化合物、咪唑(imidazole)化合物等,但不限于此。此外,只要具备本发明的特征,即只要能满足上述热压黏合步骤后的剥离强度在10N/cm以上的话,也可以添加上述硬化剂。例如此时的使用量相对于(A)~(C)成分的合计量在0.1重量%以下。

[0108] (导电性填料(D))

[0109] 本发明的导电胶组成物含有导电性填料(D)。上述导电性填料(D)没有特别限定,例如可以使用金属填料、金属被覆树脂填料、碳(carbon)填料及其混合物。上述金属填料有铜粉、银粉、镍粉、银包铜粉、金包铜粉、银包镍粉、金包镍粉,上述金属粉可以通过电解法、雾化法(atomization method)、还原法来获取。

[0110] 此外,为了使填料之间更容易接触,导电性填料的平均粒径最好为3~50 μm 。此外,导电性填料的形状如有球状、片状、树枝状、纤维状等。

[0111] 从互连电阻、成本等观点考虑,上述导电性填料(D)最好是选自由银粉、银包铜粉、铜粉组成的群中的至少一种。

[0112] 关于上述导电性填料(D)的含量,最好相对于导电胶组成物的总量来说为40~90重量%。

[0113] 此外,导电胶组成物中还可以添加硅烷偶联剂(silane coupling agent)、抗氧化剂、颜料、染料、增粘剂树脂(tackifier resin)、可塑剂、紫外线吸收剂、消沫剂、整平剂(leveling agent),填充剂,阻燃剂等,只要将其控制在不使耐回流焊(reflow)性劣化的范围内即可。

[0114] (导电胶组成物)

[0115] 关于本发明的导电胶组成物,使上述各成分反应并获得导电胶组成物后,将其涂布于基材上形成涂膜,以此就可以作为导电胶使用。将导电胶组成物涂布于基材上形成涂膜时,可以采用下述制作方法:在溶剂中溶解或分散导电胶组成物,然后将其涂布于基材上,根据需要进行干燥,形成涂膜。

[0116] (导电胶膜)

[0117] 本发明的导电胶膜可以通过在离型膜上涂镀(coating)导电胶而制成。涂镀(coating)方法没有特别限定,可以使用以模具涂布(die-coating)、模唇涂布(lip coating)、刮刀式涂布(comma coating)为代表的涂镀(coating)机器等公知的机器。此外,在将导电胶涂镀(coating)到离型膜以后,可以根据需要进行干燥。此时的干燥条件可以从生产率的观点出发设定最适合的条件。

[0118] 离型膜可以使用如下获得的膜:在聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethyleneterephthalate)、聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylenenaphthalate)等基膜上,将硅(silicon)类或非硅(silicon)类脱模剂涂布于形成有导电胶层一侧的表面。离型膜的厚度没有特别设定,可以从易于使用的观点出发适当进行设定。

[0119] 离型膜上形成的导电胶层的厚度最好为15~100 μm 。如果小于15 μm 时嵌入性不良,而超过100 μm 则成本会升高,且不能满足薄膜化的要求。将其厚度设置为上述范围,当基材上有凹凸时,可以通过适当的流动来填起凹部,如此进行变形,能够更加紧密地黏合,因此较为适宜。

[0120] (黏合方法)

[0121] 下面说明本发明的导电胶膜的使用方法。该导电胶膜的用途没有特别限定,例如可以将其用于在线路基板上黏合补强板。特别是当补强板是导电性补强板时,除了黏合该金属制补强板以外,还可以用于使线路基板主体中的地电极和该金属制补强板之间通电。

[0122] 线路基板主体的材料没有特别限定,只要是具有绝缘性、且能够形成绝缘层的材料即可,其代表例子如有聚酰亚胺(polyimide)树脂等。

[0123] 导电性的补强板最好使用金属板,金属板可以使用不锈钢板、铁板、铜板或铝板等。其中以不锈钢板为宜。使用不锈钢板的话,板的厚度较薄时也有足够的强度支撑电子零部件。导电性补强板的厚度没有特别限定,以0.025~2mm为宜,0.1~0.5mm更佳。导电性补强板在该范围内时,可以简单地将其内置于小型机器中,且具有足够的强度支撑实际安装的电子零部件。

[0124] 此处所说的电子零部件如有连接器、IC、电阻器、电容器等芯片零部件等。

[0125] 本发明的黏合方法由以下步骤构成:步骤(1),将上述导电胶膜初步黏合在被黏合基材(X)——补强板或软性基板上;步骤(2),在步骤(1)所获得的具有导电胶膜的被黏合基材(X)上叠加作为被黏合基材(Y)的软性基板或补强板,进行热压。

[0126] 上述导电胶膜特别适用于在软性线路基板中黏合软性基板和补强板。即,如对比文件4所述,使用导电性的金属板等作为补强板,以导电胶组成物将其黏合至软性线路基板上,通过补强板获得电磁波屏蔽功能。

[0127] 在通过上述方法黏合补强板时,本发明中的导电胶膜具有良好的黏合性能,效果优异。即,在初步黏合后保管一定时间时,硬化反应会很缓慢,因此在通过热压进行正式黏合时不会出现黏合性能下降的情况。

[0128] 在本发明的黏合方法中,首先将导电胶膜初步黏合在被黏合基材(X)上。被黏合基材(X)既可以是补强板也可以是软性基板,但最好使用补强板。初步黏合时的条件没有特别限定,只要是能将导电胶膜固定在被黏合基材上,在不发生偏移的情况下进行黏合即可,但最好采用面黏合方式而非点黏合。即,最好初步黏合整个黏合面。

[0129] 可以通过压力机进行初步黏合,黏合条件例如可以设为:温度:120°C、时间:5秒、压力:0.5MPa。

[0130] 在步骤(1)中初步黏合了导电胶膜的被黏合基材(X)可以立即进行步骤(2),也可以在步骤(2)之前先保管一周以上的时间。本发明的导电胶组成物的一大优点是即使在部分硬化后黏合性能也不会下降。

[0131] 步骤(2)是从步骤(1)获得的、具有导电胶膜的被黏合基材(X)上剥离导电胶膜上的离型膜,然后叠加被黏合基材(Y)——软性基板或补强板,进行热压。被黏合基材(X)与被黏合基材(Y)的关系为:一方是补强板,另一方是软性基板。

[0132] 热压可以在常规条件下进行,例如可以在下述条件下进行:1~5MPa、140~190°C、15~90分。

[0133] (线路基板)

[0134] 本发明的线路基板的至少一部分具有由软性基板、导电胶组成物及导电性补强板按照此表述顺序层压而成的部位。这种线路基板既可以通过上述黏合方法进行黏合,也可以通过其他黏合方法获取。该线路基板的示意图见图4。在图4中,线路基板和补强板通过本

发明的导电胶组成物进行黏合,可以通电。

[0135] 在上述线路基板中,导电性补强板最好只存在于线路基板的一部分中。即,最好设计为有电子零部件的部分具有补强板的结构。

[0136] 在本发明的线路基板中,最好使上述补强板以外的面的至少一部分被电磁波屏蔽膜被覆。即,电磁波屏蔽膜既可以仅仅被覆补强板以外的面的一部分,也可以被覆补强板以外的面的整个面。此时,电磁波屏蔽膜也可以与补强板的至少一部分重合。这样就能在整个线路基板中获得良好的电磁波屏蔽功能,因此较为适宜。电磁波屏蔽膜没有特别限定,以具有绝缘层·等向性导电胶层的结构或具有绝缘层·金属层·各向异性导电胶层的结构为宜。

实施例

[0137] 以下通过实施例具体说明本发明,但本发明并不限于下述实施例。在没有特别说明的情况下,实施例和比较例中的“份”和“%”是指质量基准。

[0138] (1) <聚氨酯(polyurethane)树脂(C-1)的合成>

[0139] [合成例c1:含羧基(carboxyl group)聚氨酯(polyurethane)氨脂(urethaneurea)]

[0140] 准备搅拌机、回流冷凝管、温度计、氮吹入管及具有井孔(manhole)的反应容器。用氮气置换反应容器内部的气体,然后放入二羟甲基丙酸(dimethylol propionic acid)(DMPA)6.0g、聚碳酸己二醇酯二醇(poly hexamethylene carbonate diol)(商品名“PLACCEL CD(一种产品名称,日语为“プラクセルC D”)220”、daicel株式会社生产,末端官能基定量得到的数均分子量为2000)100g、以及二甲基甲酰胺(dimethylformamide)(DMF)59.0g。然后加入六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate)(HDI)31.9g(相对于OH基来说,NC0基为2倍当量),在90℃进行反应,直至树脂的NC0基达到理论值的4.0%,获得氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物溶液。在所得到的氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物溶液中添加DMF298.5g,冷却至40℃,滴下异佛尔酮二胺(isophorone diamine)(IPDA)16.1g,与氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物的NC0基进行反应。进行搅拌,直至红外吸收光谱分析测定的、游离异氰酸酯基(isocyanate group)对2,270cm⁻¹的吸收消失,得到酸价为16.4mgKOH/g、数均分子量(Mn)为50,000、重均分子量(Mw)为105,000的聚氨酯(polyurethane)树脂(c1)的DMF溶液(固形物浓度30%)。

[0141] [合成例c2:含羧基(carboxyl group)聚氨酯(polyurethane)(无脲键(urea bond))]

[0142] 准备搅拌机、回流冷凝管、温度计、氮吹入管、以及具有井孔(manhole)的反应容器。用氮气置换反应容器内部的气体,然后放入DMPA6.0g、1,4-丁二醇(1,4-butane diol)6.0g、PLACCEL CD(一种产品名称,日语为“プラクセルC D”)220 100g、以及DMF139.1g。然后加入HDI27.1g(相对于OH基来说,NC0基为当量),在90℃进行搅拌,直至红外吸收光谱分析测定得到的、游离异氰酸酯基(isocyanate group)对2,270cm⁻¹的吸收消失,然后添加DMF185.5g,得到酸价为18.1mgKOH/g、数均分子量(Mn)为52,000、重均分子量(Mw)为112,000的聚氨酯(polyurethane)树脂(c2)的DMF溶液(固形物浓度30%)。通过红外吸收光谱确认聚氨酯(polyurethane)树脂(c2)没有脲键(urea bond)。

[0143] [合成例c3:含羧基(carboxyl group)聚氨酯(polyurethane)(有脲键(urea

bond))]

[0144] 准备搅拌机、回流冷凝管、温度计、氮吹入管、以及具有井孔(manhole)的反应容器。用氮气置换反应容器内部的气体,然后放入DMPA6.0g、PLACCEL CD(一种产品名称,日语为“プラクセルCD”)220 100g、DMF70.8g。然后加入异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate) (IPDI) 42.1g(相对于OH基来说,NC0基为2倍当量),在90°C进行反应,直至树脂的NC0基达到理论值的3.6%,得到氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物溶液。向所得到的氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物溶液中添加DMF312.3g,冷却至40°C,然后滴下IPDA16.1g,使其与氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物的NC0基反应。进行搅拌,直至红外吸收光谱分析所测定的、游离异氰酸酯基(isocyanate group)对2,270cm⁻¹的吸收消失,得到酸价为15.3mgKOH/g、数均分子量(Mn)为50,000、重均分子量(Mw)为102,000的聚氨酯(polyurethane)树脂(c3)的DMF溶液(固形物浓度30%)。

[0145] [比较合成例c4:没有羧基(carboxyl group)]

[0146] 准备搅拌机、回流冷凝管、温度计、氮吹入管、以及具有井孔(manhole)的反应容器。用氮气置换反应容器内部的气体,然后放入1,4-丁二醇(1,4-butane diol)4.0g、CD220 100g、以及DMF58.2g。然后加入HDI31.7g(相对于OH基来说,NC0基为2倍当量),在90°C进行反应,直至树脂的NC0基达到理论值的4.1%,获得氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物溶液。向获得的氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物溶液中添加DMF295.8g,冷却至40°C,滴下IPDA16.0g,使其与氨基甲酸乙酯(urethane)预聚物的NC0基进行反应。进行搅拌,直至红外吸收光谱分析测定的、游离异氰酸酯基(isocyanate group)对2,270cm⁻¹的吸收消失为止,获得不含羧基(carboxyl group)的、数均分子量(Mn)为52,000、重均分子量(Mw)为109,000的聚氨酯(polyurethane)树脂(c4)的DMF溶液(固形物浓度30%)。

[0147] (2) <丙烯酸树脂(acrylic resin) (C-2)的合成>

[0148] [合成例c5:含羧基(carboxyl group)丙烯酸树脂(acrylic resin)]

[0149] 准备搅拌机、回流冷凝管、温度计、氮吹入管、以及具有井孔(manhole)的反应容器。用氮气置换反应容器内部的气体,然后放入甲基乙基酮(methyl ethyl ketone) (MEK) 100g,在氮气环境下加热至80°C。准备甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate) 5g、甲基丙烯酸2-乙基己酯(2-Ethylhexyl methacrylate) 65g、甲基丙烯酸正十二酯(n-Lauryl methacrylate) 25g、甲基丙烯酸(methacrylic acid) 5g、以及2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)) 2g的混合物。将混合物的1/3添加至反应容器内,剩下的部分通过滴液漏斗用1小时时间滴入反应容器内。滴下后,保持当时的状态,反应6小时,得到酸价为32.5mgKOH/g、重均分子量(Mw)为29,000、数均分子量(Mn)为10,000、Tg的计算值为-18.5°C的丙烯酸树脂(acrylic resin) (c5)的溶液(固形物浓度50%)。

[0150] [比较合成例c6:没有羧基(carboxyl group)]

[0151] 准备搅拌机、回流冷凝管、温度计、氮吹入管、以及具有井孔(manhole)的反应容器。用氮气置换反应容器内部的气体后,加入甲基乙基酮(methyl ethyl ketone) (MEK) 100g,在氮气环境下加热至80°C。准备甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate) 10g、甲基丙烯酸2-乙基己酯(2-Ethylhexyl methacrylate) 65g、甲基丙烯酸正十二酯(n-Lauryl methacrylate) 25g、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)) 2g的混合物。将混合物的1/3添加至反应容器内,剩余部分通过

滴液漏斗用1小时的时间滴到反应容器内。滴下后,维持原状态并反应6小时,得到重均分子量(Mw)为35,000、数均分子量(Mn)为14,000、Tg的计算值为 -19.1°C 的丙烯酸树脂(acrylic resin)(c6)的溶液(固形物浓度50%)。

[0152] (实施例膜样本的制造方法)

[0153] 下面说明各实施例、各参考例及各比较例的导电胶膜的制造方法。组合各种材料,制成一定的糊膏。通过刮刀片(doctor blade)(扁平的抹刀)用手工涂布(hand coat)方法将其涂布在进行了离型处理的聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate)膜上,干燥 $100^{\circ}\text{C}\times 3$ 分,制成导电胶膜。关于刮刀片(doctor blade),根据要制作的导电胶膜的厚度不同,可以适当选用1mil~5mil的产品。在此,1mil=1/1000英寸=25.4 μm 。在各个实施例、参考例、比较例中制作各个导电胶膜时,导电胶膜的厚度为一定厚度。在此,导电胶膜的厚度是通过测微器测出的。

[0154] [表1]

[0157] 硬化剂使用的是叔胺(tertiary amine)化合物(三菱化学生产、商品名JER3010)。
[0158] [表2]

[0159]

环氧	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	E-1	E-2
性状	固体	固体	固体	固体	固体	固体	液体	固体
结构	BisA	BisF	BisA	苯酚酚醛清漆 (phenol novolac)	苯酚酚醛清漆 (phenol novolac)	甲酚酚醛清漆 (cresol novolac)	BisA	THPE
环氧当量 (g/eq)	3000	2000	8000	175	188	210	189	200
编号	JER1009	JER1009F	JER1256	JER152	N-770	N-670	JER828	JER1031S
生产商	三菱化学	三菱化学	三菱化学	三菱化学	DIC	DIC	三菱化学	三菱化学

[0160] 表1中的导电性填料使用的是下述物质。

[0161] 导电性填料D-1:银粉(平均粒径为12 μ m、福田金属箔粉工业株式会社生产)

[0162] 导电性填料D-2:银包铜粉(平均粒径为20 μ m、福田金属箔粉工业株式会社生产)

[0163] 导电性填料D-3:银包铜粉(平均粒径为25 μ m、福田金属箔粉工业株式会社生产)

[0164] (黏合方法)

[0165] 利用热压机(温度:120°C、时间:5秒、压力:0.5MPa)通过热压将补强板和导电胶膜初步黏合在一起,然后剥掉导电胶膜上的剥离膜,通过上述初步黏合方法与软性基板初步黏合在一起,然后再用热压机(温度:170°C、时间:30分、压力:3MPa)进行热压。

[0166] (评价方法)

[0167] 对于在上述初步黏合后1小时以内进行热压的情况、以及在初步黏合后先保管一周再进行热压的情况分别进行评价,评价其剥离强度、互连电阻值、耐回流焊(reflow)性、树脂流动(resin flow)、可靠性试验。在此,设想到会出现长期保存的情况,在调温调湿至23°C、60%RH的室内保存一周。

[0168] (剥离强度)

[0169] 通过90°剥离试验测定与补强板之间的密着力。具体而言,如图1所示,通过不锈钢板(宽度10mm、长度100mm)、具有聚酰亚胺(polyimide)层和薄膜状铜层的覆铜层叠板中聚酰亚胺(polyimide)层的表面一侧、以及本实施例中的导电胶膜,按照上述实施方式中导电胶膜的使用方法的说明,进行压合,然后向垂直方向拉扯剥离覆铜层叠板。如果在10N/cm以上则说明没有问题,可以使用。

[0170] (互连电阻值)

[0171] 对用上述方法制成的带金属补强板的线路基板进行了电气特性评价。在模拟连接部件孔径(opening size)为直径1.0mm的地线软性印刷基板上与补强板之间的位置压入导电胶膜,测定此时带金属补强板的线路基板的互连电阻(图2的电极之间)。如果数值在1 Ω 以下就能够保证屏蔽性能。

[0172] (耐回流焊(reflow)性)

[0173] 进行回流焊(reflow)之后的评价。关于回流焊(reflow)的温度条件,假设使用无铅焊料,设定一种最高温度为265°C的温度曲线(temperature profile)。将与补强板之间的位置压入导电胶膜的、带金属补强板的线路基板试验片通过IR回流焊(reflow)5次,观察有无膨胀。

[0174] (树脂流动(resin flow))

[0175] 对于用上述方法制成的带金属补强板的线路基板,测定树脂流动(resin flow)距离。从补强板一侧观察制作出的带金属补强板的线路基板时,测定从补强板下方溢出的导电胶一端与补强板一端的距离。如果该距离在300 μ m以下,则说明没有问题,可以使用。

[0176] (可靠性试验)

[0177] 将用上述方法制作的剥离试验用试验片和互连电阻测定用试验片在高温高湿度环境下(85°C、85%)放置1000小时,然后分别测定各自的剥离强度和互连电阻。

[0178] 评价结果如下表3所示。

[0179] [表3]

[0180]

	实施例 例 1	实施例 例 2	实施例 例 3	实施例 例 4	实施例 例 5	实施例 例 6	实施例 例 7	实施例 例 8	实施例 例 9	实施例 例 10	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	参考 例 1	参考 例 2	参考 例 3	参考 例 4
	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)	导电强度 (N/cm)
导电强度	16	14	12	13	15	15	15	16	14	17	9	5	6	4	8	10	12
导电强度	120	30	56	300	38	50	42	49	23	45	50	45	21	35	21	90	85
导电强度	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常
导电强度	150	120	200	100	280	130	290	75	245	230	500	340	505	350	455	110	95
导电强度	15	14	10	12	13	12	14	16	13	17	2	4	6	4	3	5	6
导电强度	255	64	138	450	73	60	130	88	39	67	300	450	21	35	250	510	800
导电强度	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常	没有异常
导电强度	150	130	200	90	257	135	288	60	230	190	470	310	500	290	530	75	65
导电强度	15	12	10	12	11	12	11	16	13	15	1	3	3	4	3	1	1
导电强度	130	32	53	330	40	60	41	50	25	44	1000 <	1000 <	1000 <	1000 <	1000 <	1000 <	1000 <

[0181] 从表3的结果可以看出,本发明的导电胶组成物具有良好的物理性质和电气性质。此外,即使在初步黏合后进行了长时间保存,也能保证良好的黏合性能。另外,将其黏合在

具有高低差的基材上时,也能够获得良好的黏合性能、导电性。

[0182] 产业利用的可能性

[0183] 本发明的导电胶组成物特别适用于黏合金属制成的补强板和软性基板。

[0184] 标号说明

[0185] 1.金属补强板(Ni—SUS制成)

[0186] 2.电极(Ni—Au无电镀处理)

[0187] 3.树脂流动(resin flow)

[0188] 4.GND(Ni—Au无电镀处理)

[0189] 5.导电胶

[0190] 6.覆盖层膜

[0191] 7.铜箔层

[0192] 8.覆铜层叠板

[0193] 9.互连电阻测定处

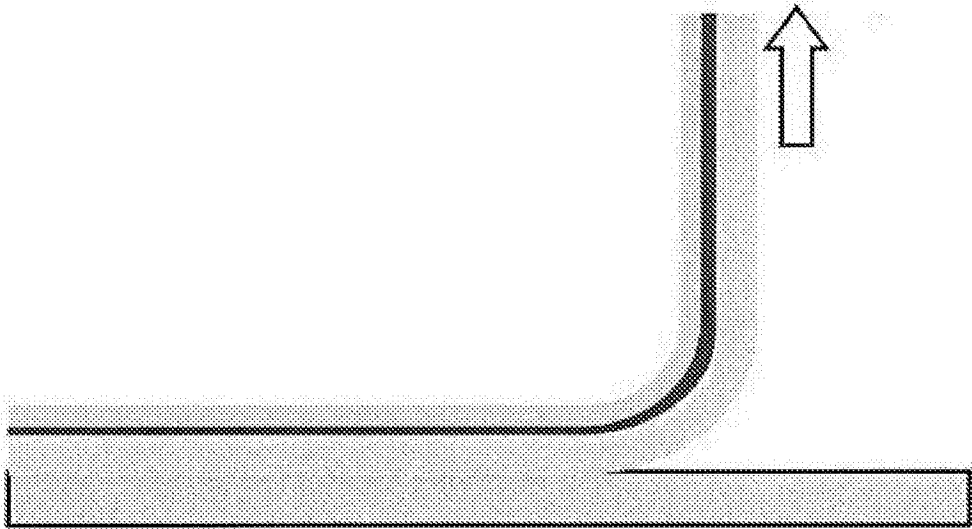


图1

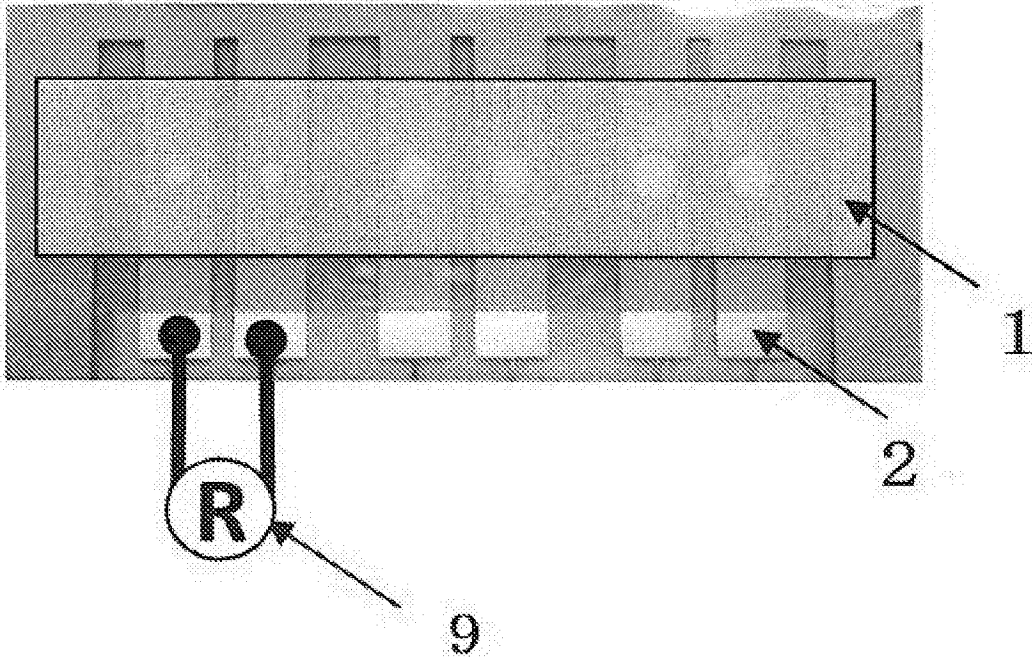


图2

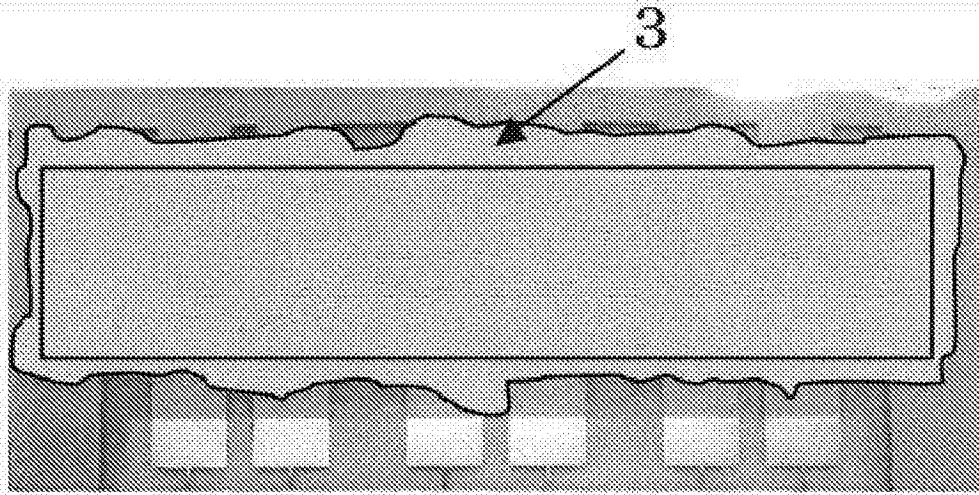


图3

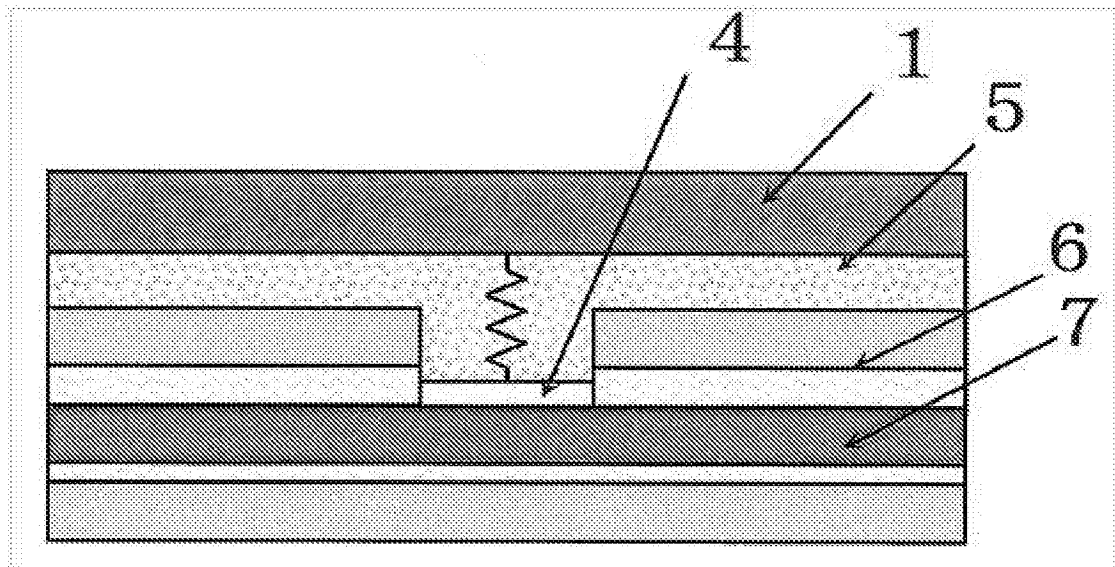


图4