



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201320 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201180039822. 5

(22) 申请日 2011. 08. 17

(30) 优先权数据

PI2010003937 2010. 08. 20 MY

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/048010 2011. 08. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/024354 EN 2012. 02. 23

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 D·J·普劳特 S·M·辻 王振忠

李祥光

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C08J 3/24(2006. 01)

C08J 5/24(2006. 01)

C09J 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1411478 A, 2003. 04. 16, 说明书第 2 页第 26-31 行, 第 4 页第 6-13 行, 第 7 页第 10-13 行, 第 11 页 1-6、15-31 行, 第 12 页第 1-8、19 行.

EP 0168188 A2, 1986. 01. 15, 权利要求书第 1-11 项.

EP 0346809 A2, 1989. 12. 20, 权利要求书第 1-16 项.

CN 1383436 A, 2002. 12. 04, 说明书第 1-8 页.

审查员 陆挺峰

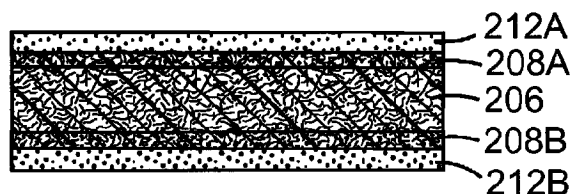
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

低温可固化环氧带材和其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种低温可固化环氧带材,其可用作汽车、航空和电子工业中的半结构粘合剂带材以形成金属-金属粘结和金属-塑料粘结。所提供环氧带材包括固化剂层。所述固化剂层包括稀松布、至少部分地封闭所述稀松布的粘结剂层以及分散在所述粘结剂层中的潜在性固化剂。涂布所述固化剂层并且然后干燥出溶剂。然后将环氧层层合到所述固化剂层的顶部和底部。所述环氧带材设置在被粘结在一起的两个部件之间,然后加热到最多约 110℃ 的温度以活化并分散活性固化剂。形成半结构粘结。另外,本发明提供一种制备所述环氧带材的方法。



1. 一种带材,其包括:
固化剂层,具有第一侧面和相对的第二侧面,其中所述固化剂层包括:
疏松布;
粘结剂层,至少部分地封闭所述疏松布;和
潜在性固化剂,分散在所述粘结剂层中;
第一环氧层,设置在所述固化剂层的所述第一侧面上;和
第二环氧层,设置在所述固化剂层的所述第二侧面上;
其中所述粘结剂层不与所述潜在性固化剂反应。
2. 根据权利要求1所述的带材,其中所述疏松布包括织物、纤维、布料、网织品或非织造材料。
3. 根据权利要求1所述的带材,其中所述疏松布具导电性。
4. 根据权利要求1所述的带材,其中所述粘结剂层包含高分子量聚丁烯。
5. 根据权利要求1所述的带材,其中所述潜在性固化剂包含咪唑。
6. 根据权利要求5所述的带材,其中所述潜在性固化剂在小于120℃的温度下活化。
7. 根据权利要求5所述的带材,其中所述潜在性固化剂在介于75℃与85℃之间的温度下活化。
8. 根据权利要求1所述的带材,其中所述第一环氧层和所述第二环氧层中的至少一个在室温下包含固态环氧树脂和液态环氧树脂。
9. 根据权利要求8所述的带材,其中所述固态环氧树脂和所述液态环氧树脂中的至少一种包含双酚A的二缩水甘油醚。
10. 根据权利要求1所述的带材,其还包含腈丁二烯橡胶。
11. 根据权利要求1所述的带材,其还包含着色剂、抗氧化剂、流平剂、基础剂、消光剂、硅烷偶联剂、惰性填充剂、粘结剂、发泡剂、杀真菌剂、杀细菌剂、表面活性剂和增塑剂中的至少一种。
12. 根据权利要求3所述的带材,其还包含与所述第一环氧层或所述第二环氧层中的至少一个相接触的至少一个热粘结薄膜。
13. 一种制备环氧带材的方法,其包括:
将用于环氧树脂的潜在性固化剂分散在包括疏松布的粘结剂层中,其中所述粘结剂层具有相对的两个侧面;
干燥所述粘结剂层;和
将环氧树脂层合到所述粘结剂层的所述相对侧面的每一侧面上;
其中所述粘结剂层不与所述潜在性固化剂反应。
14. 根据权利要求13所述的制备环氧带材的方法,其中所述潜在性固化剂在介于75℃与85℃之间的温度下活化。
15. 根据权利要求13所述的制备环氧带材的方法,其中所述粘结剂包含高分子量聚异丁烯。
16. 根据权利要求13所述的制备环氧带材的方法,其中所述环氧树脂在室温下包含固态环氧树脂和液态环氧树脂。
17. 根据权利要求16所述的制备环氧带材的方法,其中所述固态环氧树脂和所述液态

环氧树脂中的至少一种包含双酚 A 的二缩水甘油醚。

18. 一种在电子器件上使用环氧带材的方法,其包括:

将环氧带材层合到第一电子元件上以形成层合物;

将第二电子元件施加到所述层合物上以形成组合件;和

加热所述组合件以固化所述环氧带材,其中所述环氧带材包括:固化剂层,具有第一侧面和相对的第二侧面;第一环氧层,设置在所述固化剂层的所述第一侧面上;和第二环氧层,设置在所述固化剂层的所述第二侧面上,并且

其中所述固化剂层包括稀松布、至少部分地封闭所述稀松布的粘结剂层以及分散在所述粘结剂层中的潜在性固化剂;

其中所述粘结剂层不与所述潜在性固化剂反应。

19. 根据权利要求 18 所述的在电子器件上使用环氧带材的方法,其中所述第一电子元件包含金属或塑料并且所述第二电子元件包含金属或塑料。

20. 根据权利要求 19 所述的在电子器件上使用环氧带材的方法,其中加热在小于 110℃ 的温度下进行。

低温可固化环氧带材和其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及低温可固化环氧带材层合物以及其制备和使用方法。

背景技术

[0002] 半结构粘合剂已用于汽车、航空和电子工业中以形成金属-金属粘结和金属-塑料粘结。通常,在电子工业中,半结构粘合剂可用于在电子器件中将许多元件机械性地粘结在一起。通常用于这些应用中的半结构粘合剂可以是具有潜在性固化剂并且当预粘合剂(pre-adhesive)组分暴露于高温时可形成持久粘结的单组分或双组分环氧系统。

[0003] 通常通过将反应性预粘合剂组分与潜在性固化剂混合并且然后将预粘合剂混合物涂布在衬片上来制备半结构粘结带材。任选地,可在固化之前将增强纤维层或稀松布嵌入预粘合剂混合物中以赋予粘结带材更大的机械强度。通常,用于制备半结构粘结带材的潜在性固化剂在高于约 120°C 的温度下活化。

发明内容

[0004] 当半结构粘结带材用于粘结电子器件中的元件时,高固化活化温度可能破坏所述电子器件中的敏感性部件。此外,由于固化剂与涂布预粘合剂混合物中所用的溶剂的反应,常规半结构粘结带材可能具有有限的储藏期限。因此,需要新型半结构粘结带材,其可以在低于约 120°C 的温度下固化并且具有比常规带材更长的储存期限并且可用于粘结例如电子器件中的元件等元件。

[0005] 在一个方面,提供一种带材,所述带材包括:固化剂层,具有第一侧面和相对的第二侧面,其中所述固化剂层包括稀松布、至少部分地封闭所述稀松布的粘结剂层以及分散在所述粘结剂层中的潜在性固化剂;第一环氧层,设置在所述固化剂层的所述第一侧面上;和第二环氧层,设置在所述固化剂层的所述第二侧面上。

[0006] 在另一方面,提供一种制备带材的方法,所述方法包括:使用于环氧树脂的潜在性固化剂分散在包括稀松布的粘结剂层中,其中所述粘结剂层具有相对的两个侧面;干燥所述粘结剂层;以及将环氧树脂层合到所述粘结剂层的所述相对侧面的每一侧面上。

[0007] 在又另一方面,提供一种在电子器件上使用环氧带材的方法,所述方法包括:将环氧带材层合到第一电子元件上以形成层合物;将第二电子元件施加到所述层合物上以形成组件;和加热所述组件以固化所述环氧带材,其中所述环氧带材包括:固化剂层,具有第一侧面和相对的第二侧面;第一环氧层,设置在所述固化剂层的所述第一侧面上;和第二环氧层,设置在所述固化剂层的所述第二侧面上,并且其中所述固化剂层包括稀松布、至少部分地封闭所述稀松布的粘结剂层以及分散在所述粘结剂层中的潜在性固化剂。

[0008] 在本发明中:

[0009] “固化剂层”是指包括潜在性固化剂以及稀松布和粘结剂的环氧带材层;

[0010] “潜在性固化剂”是指直到利用例如热量等能量源活化之前都是非活性的催化剂(例如胺催化剂);和

[0011] “稀松布”是指可用作环氧粘合剂带材的增强材料的织造或非织造多孔材料。

[0012] 以上内容并非意图描述本发明每种实施方式的每一个公开实施例。附图说明和随后的具体实施方式更具体地对示例性实施例进行了举例说明。

附图说明

[0013] 图 1A-1C 是所提供环氧带材的实施例的制备方法的顺序侧视图。

[0014] 图 2 是所提供环氧带材的实施例的侧视图举例说明。

[0015] 图 3A-3B 是使用所提供环氧带材来形成金属-金属粘结的方法的侧视图举例说明。

[0016] 图 4 是包括热粘结薄膜的所提供环氧带材的实施例的侧视图举例说明。

[0017] 图 5 是在 100℃下粘结 1 分钟或 2 分钟的铝粘附物的以 kg/cm^2 测量的交搭剪切强度 (overlap shear strength, OSS) 积聚相对于室温下时间的曲线图。

具体实施方式

[0018] 在下面的描述中,参考形成本说明的一部分的附图,并且其中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解,在不脱离本发明的范围或精神的前提下,可以设想出其它实施例并进行实施。因此,以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0019] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数值均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可以根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的期望性质而变化。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如,1 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及该范围内的任何范围。

[0020] 所提供环氧带材构造包括具有第一侧面和相对的第二侧面的固化剂层。所述固化剂层具有稀松布、至少部分地封闭所述稀松布的粘结剂以及分散在所述粘结剂中的潜在性固化剂。固化剂层是唯一的包括固化剂的层,直到通过将环氧带材加热到比潜在性固化剂的活化温度更高的温度来起始粘结为止。所提供环氧带材构造还包括设置在固化剂层的第一侧面上的第一环氧层和设置在固化剂层的第二侧面上的第二环氧层。在一些实施例中,可能只存在设置在固化剂层的第一侧面上的第一环氧层和在固化剂层的相对的第二侧面上的一种不同粘合剂(可通过固化剂层活化或不可通过固化剂层活化)。这种不同的粘合剂可以是压敏性丙烯酸系粘合剂、水分可固化或辐射可固化热固性粘合剂、或在高于室温但低于固化剂层的活化温度的温度下具有显著粘性流动的具有低 T_g 的热固性粘合剂。在一些其它实施例中,预期所提供环氧带材可在固化剂层的相对的第二侧面上具有并非粘合剂的另一种材料。

[0021] 所提供的环氧带材构造提供比类似构造更长的储藏期限,所述类似构造是通过将含有环氧层和固化剂的溶液涂布在稀松布上,移除溶剂,并且在粘结之前储存环氧带材来制备。潜在性固化剂、尤其是具有低活化温度的潜在性固化剂与环氧树脂的接触可允许环氧树脂缓慢固化,这是由潜在性固化剂与可能残留在环氧带材中的残余溶剂的相互作用造成的。所提供环氧带材具有至少部分地封闭稀松布的粘结剂层并且所述粘结剂层含有潜在

性固化剂。粘结剂（在一个实施例中是聚异戊二烯）即使在高于其活化温度下也不与固化剂反应。环氧层的至少一部分不包括固化剂或潜在性固化剂。粘结剂的功能是将分散的潜在性固化剂保持在稀松布中。可将环氧树脂层层合到干燥后的固化剂层上。所得环氧带材构造可以在环氧层中不具有残余溶剂并且直到超过潜在性催化剂的活化温度之前在环氧层中不具有固化剂。在活化后，固化剂（通常是胺或咪唑）被释放出，可迁移通过粘结剂并进入一个或多个环氧层中，然后可以开始在两个可粘结基底之间建立半结构粘结的过程。本文描述了环氧带材的构造以及所述环氧带材的制备和使用方法。

[0022] 固化剂层

[0023] 所提供可固化环氧带材包括具有稀松布的固化剂层。所述稀松布可以是本领域的一般技术人员熟知的任何织物、纤维、布料、网织品或任何非织造材料。在一些实施例中，稀松布可以通过将尼龙的连续长丝纺丝并粘结以形成平坦、光滑、强韧的挺括织物而制成的非织造织物。可用于制备所提供环氧带材的典型稀松布包括赛雷克斯 (CEREX) 织物，可得自佛罗里达州彭萨科拉市赛雷克斯先进织物公司 (Cerex Advanced Fabrics, Inc., Pensacola, FL)。固化剂层具有第一侧面和相对的第二侧面。固化剂层包括稀松布、至少部分地封闭稀松布的粘结剂层以及分散在粘结剂层中的潜在性固化剂。在一些实施例中，粘结剂层可完全封闭稀松布。表 1 提供用于形成环氧带材的不同层的示例性化学物及材料。还显示了典型的比率、每一材料的功能以及其对最终层的影响。在一些实施例中，稀松布层可含有固化剂 (FUJICUREFXR-1020, 可得自富士化成工业 (Fuji Kasei Industries)) 和高分子量聚异丁烯 (PIB) (欧巴诺尔 (OPPANOL) B200, 新泽西州蒙特奥利夫市巴斯夫 (BASF, Mt. Olive, NJ))。固化剂 FXR-1020 含有具有 NH_2 官能团的氨基烷基 - 咪唑以及具有两个氮原子与一个活性氢的环胺。聚异丁烯可溶解在庚烷中以形成溶液，然后可将粉末固化剂分散在这种溶液中。庚烷是合适的溶剂，因为固化剂不溶解在庚烷中并且良好分散在所述溶剂中。

[0024] 聚异丁烯可充当潜在性固化剂分散剂的粘结剂并且可将固化剂粘结到稀松布层上。聚异丁烯另外可能有助于产生稳定均匀的固化剂分散并且可以防止在涂布到稀松布上之前固化剂在涂布混合物中沉淀。聚异丁烯还可以改变溶液的粘度以有助于涂布均匀度。聚异丁烯还可以在涂布期间充当润滑剂并且可以在涂布之后和在干燥期间（溶剂移除）充当稀松布与固化剂之间的粘结剂。

[0025] 尽管论述聚异丁烯作为粘结剂，但也可以使用其它粘结剂材料。粘结剂的重要特性在于它可以有助于在涂布期间分散潜在性固化剂，并且可以用稳定方式支撑固化剂直到含有所述固化剂的环氧带材活化为止。另外，粘结剂需要能够允许经过活化的固化剂轻易地迁移通过粘结剂并且进入到环氧树脂中以形成强半结构键。典型的粘结剂包括（但不限于）熟知的弹性体，例如天然或合成橡胶、聚异戊二烯、丁基橡胶、聚丁二烯、苯乙烯 - 丁二烯橡胶、丁腈橡胶、乙烯 - 丙烯橡胶、聚丙烯酸橡胶、乙烯 - 乙酸乙烯酯或具有例如上文所述特性等特性的任何其它弹性体。

[0026] 在一些实施例中，稀松布可具导电性。举例来说，稀松布可包括涂镍的碳稀松布。示例性涂镍的碳稀松布包括碳纤维非织造稀松布，例如奥普蒂玛 (OPTIMAT) 203 系列 20301 稀松布，可得自英国格拉斯哥市奥普蒂玛有限公司 (Optimat, Ltd., Glasgow, United Kingdom)。利用导电稀松布的环氧带材能够使粘结在一起的两个金属部件接地，从而替代

对于点焊的需求。其它有用的导电稀松布是涂镍的铜稀松布,其可用作例如电磁干扰滤波器中的护罩。

[0027] 在其它实施例中,稀松布可以是具有约 140℃ 的熔点的热熔融稀松布,所述熔点高于用于使环氧树脂和固化剂固化的粘结温度并且低于可能对所粘结的任何塑料造成破坏的温度。如果需要将部件、尤其是电子器件中所容纳的部件返工,那么可以将粘结的部件加热,拆卸以进行返工或替换,然后冷却以重新形成粘结。在其它实施例中,稀松布可以是热塑性稀松布。典型的热塑性稀松布包括聚烯烃或乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 稀松布,其可用于制衣并且例如可得自特拉华州威尔明顿市杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE)。

[0028] 固化剂

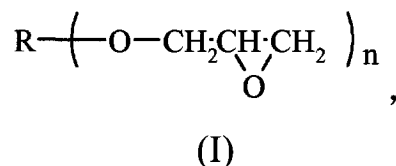
[0029] 所提供可固化环氧带材包括潜在性固化剂。可用于所提供环氧带材中的潜在性固化剂包括微囊封咪唑固化剂。微囊封咪唑固化剂是熟知的。它们可具有不同的活化温度。一般来讲,微囊封咪唑经聚合物涂层涂布,从而使得所述微囊封咪唑与其中可能掺入所述微囊封咪唑的树脂保持隔离。可能具有低达约 80℃ 的活化温度的微囊封咪唑可作为例如 NOVACURE HX3722 (可得自日本东京旭化成化学 (Asahi Kasei Chemicals, Tokyo, Japan)) 商购,它是微囊封咪唑与双酚 A 型环氧树脂以 1 : 2 重量比的混合物。在 80℃ 下活化的另一种示例性潜在性固化剂是 FUJICURE FXR 1020,可得自日本东京富士化成工业。其它的潜在性催化剂可得自加利福尼亚州门洛帕克市兰德克公司 (Landec Corporation, Menlo Park, CA)。在本发明范围内的其它潜在性催化剂包括其它囊封胺或胺衍生物。

[0030] 其它合适的热活化固化剂可包括经取代的咪唑,例如 2-[β-[2'-甲基咪唑基-(1')]]-乙基-4,6-二氨基-s-三嗪 (2MZ-A)、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]]-乙基-s-三嗪异氰脲酸酯加合物 (2MA-OK) (如由日本四国公司 (Shikoku Company, Japan) 所提供)、以及 4,5-二苯基咪唑和其组合。适用于环氧树脂中的另外的热活化固化剂是咪唑和经取代咪唑的过渡金属盐络合物,例如 1-甲基咪唑 /Cu(NO₃)₂·H₂O 络合物、1-苄基咪唑 /Cu(NO₃)₂·H₂O、1-苄基-2-甲基咪唑 /Cu(NO₃)₂·H₂O、1-甲基咪唑 /Zn(NO₃)₂·H₂O、1-甲基咪唑 /Ni(NO₃)₂·H₂O。最后,用于环氧树脂的热活化固化剂可包括金属咪唑盐,如咪唑锌和咪唑铜。

[0031] 环氧层

[0032] 可用于本发明组合物的环氧树脂是缩水甘油醚型的。可用的树脂包括具有通式 (I) 的那些:

[0033]



[0034] 其中 R 包含一个或多个脂族、脂环族和 / 或芳族烃基,任选地其中 R 还包含至少一个在相邻烃基之间的醚键;并且 n 为大于 1 的整数。一般来讲,n 是缩水甘油醚基团的数目,对于粘合剂中存在的式 I 环氧树脂中的至少一种 n 必须大于 1。在一些实施例中,n 为 2 至 4,包括 2 和 4。

[0035] 示例性的环氧树脂包括双酚 A、双酚 F 和酚醛清漆树脂的缩水甘油醚以及脂族或脂环族二醇的缩水甘油醚。市售缩水甘油醚的实例包括双酚 A 的二缩水甘油醚 (例如可以

商品名 EPON 828、EPON 1001、EPON 1310 和 EPON1510 得自德国洛斯巴赫市瀚森专业化学有限责任公司 (Hexion Specialty Chemicals GmbH, Rosbach, Germany) 的那些;以商品名 D. E. R. 得自陶氏化学公司 (Dow Chemical Co.) 的那些 (例如, D. E. R. 331、332 和 334);以商品名 EPICLON 得自大日本油墨化学工业公司 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 的那些 (例如 EPICLON 840 和 850);和以商品名 YL-980 得自日本环氧树脂有限公司 (Japan Epoxy Resins Co., LTD.) 的那些);双酚 F 的二缩水甘油醚 (例如可以商品名 EPICLON 得自大日本油墨化学工业公司的那些 (例如 EPICLON 830));酚醛树脂的缩水甘油醚 (例如酚醛环氧树脂, 例如可以商品名 D. E. N. 得自陶氏化学公司的那些 (例如, D. E. N. 425、431 和 438));和阻燃剂环氧树脂 (例如, D. E. R. 580, 一种得自陶氏化学公司的溴化双酚型环氧树脂)。在一些实施例中, 芳族缩水甘油醚 (例如通过使二羟酚与过量的环氧氯丙烷反应而制备的那些) 可能是优选的。在一些实施例中, 可使用腈橡胶改性的环氧树脂 (如可得自 CVC Chemical 的 KELPOXY 1341)。

[0036] 作为双酚 A 的二缩水甘油醚的可用多官能缩水甘油醚环氧树脂的实例包括 (但不限于) 具有商品名称 EPON 树脂 825、826 和 828 的那些, 得自得克萨斯州休斯顿市锐意卓越产品有限公司 (Resolution Performance Products, Houston, TX); D. E. R. 330、331 和 332 树脂, 得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司 (Dow Chemical Company, Midland, MI); 和爱牢达 (ARALDITE) GY 6008、GY 6010 和 GY 2600 树脂, 得自纽约州布鲁斯特市凡堤寇公司 (Vantico, Brewster, NY)。

[0037] 作为双酚 F 的二缩水甘油醚的可用多官能缩水甘油醚环氧树脂的实例包括 (但不限于) 具有商品名称 EPON 树脂 862 树脂的那些, 得自得克萨斯州休斯顿市锐意卓越产品有限公司; 和爱牢达 GY 281、GY 282、GY 285、PY 306 和 PY 307 树脂, 得自密歇根州东兰辛市亨斯迈化学公司 (Huntsman Chemical, East Lansing, MI)。

[0038] 其它可用的多功能缩水甘油基醚环氧树脂包括分子内平均有 2 个以上缩水甘油基的环氧树脂。缩水甘油基醚环氧树脂的具体例子包括多官能酚醛型环氧树脂 (由酚醛与环氧氯丙烷的反应合成)、甲酚醛环氧树脂和双酚 A 酚醛环氧树脂。市售多官能缩水甘油醚环氧树脂的实例包括具有商品名称 EPON 1050、EPON 160、EPON 164、EPON 1031、EPON SU-2.5、EPON SU-3 和 EPON SU-8 的环氧树脂, 得自得克萨斯州休斯顿市锐意卓越产品有限公司; “DEN” 系列的环氧树脂, 得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司; 以及 TACTIX 756 和 TACTIX 556 环氧树脂, 得自密歇根州东兰辛市亨斯迈化学公司。

[0039] 在一些实施例中, 环氧树脂具有至少 170 克 / 摩尔或至少 200 克 / 摩尔的分子量。在一些实施例中, 环氧树脂可具有小于 10,000 克 / 摩尔或甚至小于 3,000 克 / 摩尔的分子量。在一些实施例中, 树脂的环氧当量可为至少 50 克 / 摩尔或至少 100 克 / 摩尔的环氧当量。在一些实施例中, 树脂的环氧当量可为小于 500 克 / 摩尔或甚至小于 400 克 / 摩尔的环氧当量。

[0040] 在一些实施例中, 基于组合物的总重量, 本发明的组合物包括至少 20 重量百分比 (wt%)、至少 25 重量%或甚至至少 30 重量%环氧树脂。在一些实施例中, 基于组合物的总重量, 本发明的组合物包括小于 90 重量%、小于 75 重量%或甚至小于 60 重量%环氧树脂。如本文所用, 短语“组合物的总重量”是指两种组分 (即基础树脂组分和促进剂组分) 的组合重量。

[0041] 环氧层可含有固态环氧树脂与液态环氧树脂。固态环氧树脂可用于对所得固化环氧层赋予稳定性。固态环氧树脂可包括例如可以商品名 EPICLON 得自日本东京 DIC 公司 (DIC Corporation, Tokyo, Japan) 的双酚 A 型环氧树脂。液态环氧树脂可包括任何满足在室温下呈液态的唯一要求的环氧树脂。可用的液态环氧树脂包括如本领域的一般技术人员所熟知的基于双酚 A、双酚 F、双酚、酚醛和甲酚醛的环氧树脂。液态环氧树脂的一个优点在于其可增加粘着力。这些种类的环氧树脂可单独使用或以两个或更多个成员的组合形式使用,取决于为了改进欲获得的涂膜的特殊性质的需求。可用的示例性液态环氧树脂是 ZX 1059,也得自 DIC 公司。

[0042] 环氧层还可含有其它特性改性剂,例如冲击改性剂、增量剂、加工助剂、增塑剂、增粘剂或本领域的一般技术人员已知可改变聚合物特性的其它熟知添加剂。在一些实施例中,可添加少量弹性体(例如腈-丁二烯橡胶)以增加环氧层的可加工性。

[0043] 如本领域的技术人员已知,可向环氧带材组合物中任选地添加佐剂,例如着色剂、抗氧化剂、流平剂、基础剂 (bodying agent)、消光剂、硅烷偶联剂、惰性填充剂、粘结剂、发泡剂、杀真菌剂、杀细菌剂、表面活性剂、增塑剂和其它添加剂。添加剂还可实质上无反应性,例如无机和有机填充剂。如果存在佐剂,那么所述佐剂是以对于其在本领域中的已知目的而言有效的量添加的。

[0044] 可通过将不同环氧树脂、特性改性剂和佐剂溶解在例如甲基乙基酮等溶剂中来制备环氧层。可使用例如刀涂或棒涂等熟知方法将溶液涂布到经硅树脂涂布的防粘纸上。防粘衬片上的涂布层可以在室温或高温下干燥以移除溶剂。如下文所描述并说明,经涂布并干燥的环氧层然后可用于层合到固化剂层上。

[0045] 制备环氧带材的方法

[0046] 可将环氧层层合到稀松布层的两个侧面上(如图 1B 和图 1C 中所示)。最后一步涉及在 80°C 下热层合,以使得环氧层软化并且分散到固化剂/稀松布层中。这确保得到均一化薄膜。

[0047] 可通过首先制备如上文所述并且在图 1A 中说明的固化剂层来制备可固化环氧带材。图 1A 是制备固化剂层的方法的第一步骤的实施例的示意图。多孔稀松布 102 排列在硅树脂防粘衬片 100 之上。图 1A 的左侧显示分散在粘结剂 104 中的于溶剂中的潜在性固化剂。然后使在衬片 100 上的含有粘结剂 104 的稀松布 102 穿过逗号式涂布机 (comma coater) 108 以使粘结剂-固化剂 104 分散到稀松布 102 中。在经过逗号式涂布机 108 加工后,产生在衬片 100 上的稀松布-粘结剂分散体 106。在高温下干燥这种稀松布-粘结剂分散体 106 以移除涂布溶剂和任何其它挥发物。

[0048] 独立地,在一个实施例中,通过将固态环氧树脂、液态环氧树脂、特性改性剂和佐剂溶解在适当溶剂中以形成溶液并且然后将所述溶液涂布到第一防粘衬片 110A 上来产生第一环氧层。在溶剂移除后,结果是第一环氧层 112A 涂布到第一防粘衬片 110A 上,如图 1B 中所示。然后使用压力辊将防粘衬片 100 上的稀松布-粘结剂分散体 106 层合到第一防粘衬片 110A 上的第一环氧层 112A 上。层合后,移除防粘衬片 100 以进一步加工。结果是第一防粘衬片 110A 上的层合物包括层合到第一环氧层 112A 上的稀松布-粘结剂分散体 106。稀松布-粘结剂层 106 的搭接部分 108A 嵌入到第一环氧层 112A 中,但没有穿透环氧层 112A。

[0049] 在一个实施例中,通过与第一环氧层 112A 类似的方法来制备第二环氧层,以便在第二防粘衬片 110B 上产生第二环氧层 112B。图 1C 显示在图 1B 中制备的产物与第二环氧层 112B 在第二防粘衬片 110B 上层合。然后移除第一防粘衬片 110A,接着将环氧带材层合到第一基底上。

[0050] 图 2 是所提供可固化环氧带材的实施例的举例说明。所示出的环氧带材是在图 1A-1C 中所说明的方法中产生的产物,其中已经移除了衬片。这个实施例包括稀松布-粘结剂分散体 206 已层合到第一环氧层 212A 的一个侧面上和第二环氧层 212B 的相对侧面上。稀松布-粘结剂分散体 206 轻微地渗透到第一环氧层 212A 和第二环氧层 212B 中,以使得分别存在轻微地渗透到第一环氧层 212A 和第二环氧层 212B 中的小区 208A 和 208B。

[0051] 使用环氧带材的方法

[0052] 如图 3A 和图 3B 所示使用可固化环氧带材的方法的实施例。图 3A 示出来自图 2A 的可固化环氧带材,所述环氧带材的一侧已层合到第一金属基底 320A 上且另一侧已层合到第二金属基底 320B 上。第一金属基底 320A 和第二金属基底 320B 可以是电子器件中的金属元件。在图 3A 中,稀松布-粘结剂分散体 306(其中稀松布可能导电)轻微地渗透到第一环氧层 312A 与第二环氧层 312B 中。

[0053] 然后将图 3A 中所示的预粘结制品(环氧带材加两个金属基底)加热到一定温度,所述温度大于活化稀松布-粘结剂分散体 306 中的潜在性固化剂所需的温度、但小于会对容纳于粘结的基底的电子器件造成显著损坏的温度。通常,将预粘结制品加热到小于约 110℃ 的温度持续 1 到 5 分钟的时期。然后随着活化固化剂分散到环氧树脂中并且发生固化而在室温下进行固化。如图 3B 所示所得粘结制品。在图 3B 中所示的实施例中,第一金属基底 320A 粘结到第二金属基底 320B 上。第一环氧层 312A 和第二环氧层 312B 现已固化到稀松布-粘结剂分散体 306 中并且已对金属基底 320A 和 320B 形成结构粘结。

[0054] 固化所需的热量和所用固化剂的量将根据所用的特定可固化组合物和固化产物的所需应用而改变。用于固化本发明组合物的合适热源包括感应加热线圈、热棒焊接机、烘箱、热板、加热枪、红外(IR)源(包括激光)、微波源等等。

[0055] 热粘结薄膜

[0056] 热粘结薄膜可层合到所提供环氧带材构造的一个环氧层上。当将金属元件粘结到塑料元件时可使用热粘结薄膜层。当环氧带材包括热粘结薄膜时,热粘结薄膜层可邻近塑料元件安置并且环氧层(在环氧带材的相对侧面上)可邻近金属元件。可用于所提供环氧带材构造中的示例性热粘结环氧带材是 3M 粘结薄膜(BONDING FILM) 790A,得自明尼苏达州圣保罗市 3M 公司(3M, St. Paul, MN)。3M 粘结薄膜 790A 是一种高耐热性、挠性、浅色、热塑性粘合剂粘结薄膜,其展现与多种基底的良好粘附力。

[0057] 图 4 是层合到具有热粘结带材 420 的一个侧面上(在所述举例说明中,在具有第二环氧层 412B 的一个侧面上)的环氧带材构造的实施例的举例说明。结果是图 4 中所示出的制品包括稀松布-粘结剂分散体 406,所述分散体在一个侧面上侧接第一环氧层 412A 并且在另一侧面上侧接第二环氧层 412B。如同在其它所说明的实施例中那样,分别存在小区 408A 和 408B,其中稀松布-粘结剂分散体 406 轻微地渗透到第一环氧层 412A 和第二环氧层 412B 中。

[0058] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中叙述的特定材

料及其用量、以及其它条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。

[0059] 实例

[0060] 表 1

[0061] 材料

[0062]

层	名称	成分	典型比率	目的	增加将会
环氧层	EPICLON 1055	固态环氧树脂	50	双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA) 环氧树脂, 用于形成薄膜	增加薄膜的稳定性, 增加寿命
	ZX1059	液态环氧树脂	50	DGEBA 环氧树脂, 用于产生粘性	增加粘性, 增加固化期间的流动, 降低寿命
	NIPOL 1001	NBR 橡胶	8	弹性体, 用于获得单一薄膜	降低强度, 增加可加工性
	A-187	硅烷偶联剂	1	增加与金属的 OLSS	增加与金属的粘附力
	甲基乙基酮	甲基乙基酮	100	溶剂	
稀松布层	赛雷克斯 (75 μ m)	非织造稀松布	50 (10g/m ²)	赋予骨架和可加工性	增加密度会降低 OLSS
	FXR1020	潜在性固化剂	100 (20g/m ²)	低温固化剂	增加 OLSS 直到特定阈值
	欧巴诺尔 B200	聚异丁烯橡胶	10 (2g/m ²)	能够使固化剂稳定分散, 控制流动、平滑度。充当将固化剂粘结到稀松布上以及将稀松布粘结到衬片上的粘结剂	增加粘度

[0063] 测试方法

[0064] 交搭剪切粘附测试方法 (OLSS)

[0065] 使用 2.5cm 宽 $\times$ 10.2cm 长的铝测试面板来评估交搭剪切粘附力。通过用 3M SCOTCH-BRITE 7447 擦洗垫 (栗色) 轻轻刮擦面板的粘结面, 然后通过异丙醇擦拭物轻轻刮擦来除去任何松散的碎屑。然后将粘合剂小珠沿测试面板的一端分配, 距离边缘 6.4mm (0.25 英寸)。将面板沿它们的长度面对面接合在一起以提供大约 1.3cm 长 $\times$ 2.5cm 宽 (0.5 英寸 $\times$ 1 英寸) 的交搭粘结面积。通过撒布小量的 0.2mm (0.008 英寸) 直径的固体玻璃珠在粘合剂上然后将两块测试面板接合在一起提供均一的粘结层厚度。使粘结的测试面板样品在 23 $^{\circ}$ C (室温) 下保持至少 48 小时以确保粘合剂完全固化。在 2.5 毫米 / 分钟 (0.1 英寸 / 分钟) 的分离速率下测试样品在 22 $^{\circ}$ C 下的峰值交搭剪切强度。所报告的值表示为三份样品的平均值。

[0066] 强度积聚速率测试方法

[0067] 如上面“交搭剪切粘附测试方法”中所述对六块 10.2cm 长 × 2.5cm 宽 × 1.6mm 厚 (4 英寸 × 1 英寸 × 0.063 英寸) 的铝测试面板进行清洁和粘结, 进行如下修改。将直径在 0.08mm 至 0.13mm (0.003 英寸至 0.005 英寸) 之间的间隔珠用于控制粘结层厚度。经粘结测试面板保持在室温 (23℃) 下并且从形成粘结时开始以定期时间间隔评估交搭剪切强度。

[0068] 实例 1

[0069] 可固化环氧薄膜包括固化剂 / 稀松布层, 其中每 100cm² 有 0.21g 固化剂 (FXR 1020) 和 0.41g 环氧树脂 (EPICLON 2055 与 ZX 1059 以相等重量比率的组合)。表 1 显示使用的其它材料。稀松布的密度是 0.1g/100cm²。稀松布是具有 75 μm 网孔赛雷克斯的非织造稀松布, 粘结剂是欧巴诺尔 B200 聚异戊二烯橡胶。可观察到粉末固化剂, 但在室温下储存一个月后, 固化剂溶解到环氧基质中并且失去一些粘性。

[0070] 测量相对于铝的交搭剪切强度并且结果显示在下文表 2 中。对于这种具体固化剂所推荐的固化温度和时间是 80℃ 和 30 分钟, 但在这种系统中 OLSS 只达到在 100℃ 下固化 1 小时的 OLSS 的 62%。这最可能是因为在薄膜的非均一化系统中固化剂分散到稀松布上并且扩散是有限的, 与固化剂均匀分散的单组分环氧糊剂相反。关于在稀松布上的分散性的其它研究可能导致在更低温度和更短固化时间下得到更好的 OLSS 特性。

[0071] 在使用相同固化剂的 EW2050 (得自明尼苏达州圣保罗市 3M 公司) 单组分环氧系统中, 已显示使用这种固化剂的所述系统显示热触发特性; 既, 当粘合剂在高于特定阈值温度和时间下部分固化并且在室温下静置之后, 在这个“静置期”内粘附积聚。图 5 显示粘附积聚, 所述粘附积聚是通过使用热焊接机在 0.13MPa 下在 100℃ 下粘结 1 分钟和 2 分钟的铝粘附物上的交搭剪切强度而测量的。对于在 100℃ 下粘结 2 分钟的样品, 初始 OLSS 是 60kg/cm², 并且在室温下静置 120 小时后, OLSS 增加到 87kg/cm²。所述增加不像对于 EW2050 单组分热固性环氧粘合剂所观测的那样急剧, 并且这最可能是由于固化剂的非均匀分散以及在粘结过程中固化剂在环氧基质中的有限扩散。这种增加可能起因于在加热过程中环氧基质内 -OH 基团的产生以及在使用叔胺作为催化剂的情况下 -OH 基团与环氧基的连续反应。

[0072] 为检查薄膜的储藏期限, 在室温下储存 30 天后使示例性环氧薄膜在 100℃ 下固化 1 小时。当样品在室温下保持 30 天时, OLSS 从 115kg/cm² 降到 106kg/cm² (表 2)。

[0073] 表 2**[0074] 实例 1 的交搭剪切强度**

[0075]	用于烘箱固化的温度和时间	相对于 Al 的 OLSS (kg/cm ²)
	80℃, 30 分钟	71
	80℃, 1 小时	92
	100℃, 30 分钟	104
	100℃, 1 小时	115
	100℃, 1 小时, 在室温储存 30 天之后	106

[0076] 不偏离本发明的范围和精神的前提下, 对本发明的各种改进和改变对于本领域技

术人员将是显而易见的。应当理解,本发明不旨在不恰当地限于本文提供的示例性实施例和实例,这些实例和实施例仅以举例的方式提出,而且本发明的范围旨在仅受所附权利要求书的限制。在本发明中引用的所有参考文献都以引证的方式全文并入本申请。

[0077] 以下是所提供低温可固化环氧带材和其制备方法的示例性实施例。

[0078] 实施例 1 是一种带材,其包括:固化剂层,具有第一侧面和相对的第二侧面,其中所述固化剂层包括:稀松布;粘结剂层,至少部分地封闭所述稀松布;和潜在性固化剂,分散在所述粘结剂层中;第一环氧层,设置在所述固化剂层的所述第一侧面上;和第二环氧层,设置在所述固化剂层的所述第二侧面上。

[0079] 实施例 2 是根据实施例 1 的带材,其中所述稀松布包括织物、纤维、布料、网织品或非织造材料。

[0080] 实施例 3 是根据实施例 1 的带材,其中所述稀松布具导电性。

[0081] 实施例 4 是根据实施例 1 的带材,其中所述粘结剂层包含高分子量聚丁烯。

[0082] 实施例 5 是根据实施例 1 的带材,其中所述潜在性固化剂包含咪唑。

[0083] 实施例 6 是根据实施例 5 的带材,其中所述潜在性固化剂在小于约 120°C 的温度下活化。

[0084] 实施例 7 是根据实施例 5 的带材,其中所述潜在性固化剂在介于约 75°C 与 85°C 之间的温度下活化。

[0085] 实施例 8 是根据实施例 1 的带材,其中所述第一环氧层和所述第二环氧层中的至少一个在室温下包含固态环氧树脂和液态环氧树脂。

[0086] 实施例 9 是根据实施例 8 的带材,其中所述固态环氧树脂和所述液态环氧树脂中的至少一种包含双酚 A 的二缩水甘油醚。

[0087] 实施例 10 是根据实施例 1 的带材,其还包含腈丁二烯橡胶。

[0088] 实施例 11 是根据实施例 1 的带材,其还包含着色剂、抗氧化剂、流平剂、基础剂、消光剂、硅烷偶联剂、惰性填充剂、粘结剂、发泡剂、杀真菌剂、杀细菌剂、表面活性剂和增塑剂中的至少一种。

[0089] 实施例 12 是根据实施例 3 的带材,其还包含与所述第一环氧层或所述第二环氧层中的至少一个相接触的至少一个热粘结薄膜。

[0090] 实施例 13 是一种制备环氧带材的方法,其包括:将用于环氧树脂的潜在性固化剂分散在包括稀松布的粘结剂层中,其中所述粘结剂层具有相对的两个侧面;干燥所述粘结剂层;和将环氧树脂层合到所述粘结剂层的所述相对侧面的每一侧面上。

[0091] 实施例 14 是根据实施例 13 的制备环氧带材的方法,其中所述潜在性固化剂在介于约 75°C 与 85°C 之间的温度下活化。

[0092] 实施例 15 是根据实施例 13 的制备环氧带材的方法,其中所述粘结剂包含高分子量聚异丁烯。

[0093] 实施例 16 是根据实施例 13 的制备环氧带材的方法,其中所述环氧树脂在室温下包含固态环氧树脂和液态环氧树脂。

[0094] 实施例 17 是根据实施例 16 的制备环氧带材的方法,其中所述固态环氧树脂和所述液态环氧树脂中的至少一种包含双酚 A 的二缩水甘油醚。

[0095] 实施例 18 是一种在电子器件上使用环氧带材的方法,其包括:将环氧带材层合到

第一电子元件上以形成层合物 ;将第二电子元件施加到所述层合物上以形成组合件 ;和加热所述组合件以固化所述环氧带材,其中所述环氧带材包括 :固化剂层,具有第一侧面和相对的第二侧面 ;第一环氧层,设置在所述固化剂层的所述第一侧面上 ;和第二环氧层,设置在所述固化剂层的所述第二侧面上,并且其中所述固化剂层包括稀松布、至少部分地封闭所述稀松布的粘结剂层以及分散在所述粘结剂层中的潜在性固化剂。

[0096] 实施例 19 是根据实施例 18 的在电子器件上使用环氧带材的方法,其中所述第一电子元件包含金属或塑料并且所述第二电子元件包含金属或塑料。

[0097] 实施例 20 是根据实施例 19 的在电子器件上使用环氧带材的方法,其中加热是在小于约 110℃ 的温度下。

[0098] 已出于举例说明和描述的目的呈现了所提供低温可固化环氧带材和其制备方法的优选实施例的上述描述。并非意图详尽列举或将本发明限制于所公开的精确形式,因为按照上述教导,其多种修改形式或变型形式都是可能的。所有这些修改形式或变型形式均在本发明的范围之内。选取和阐述本文所述的实施例是为了最好地解释本发明的原理及其实际应用,从而使本领域的其他技术人员以多种实施例或以适合于本发明所构思的特定用途的各种修改形式应用本发明。当根据所附权利要求的合法、公正的全部范围进行解释时,本发明的范围旨在由所附权利要求限定。

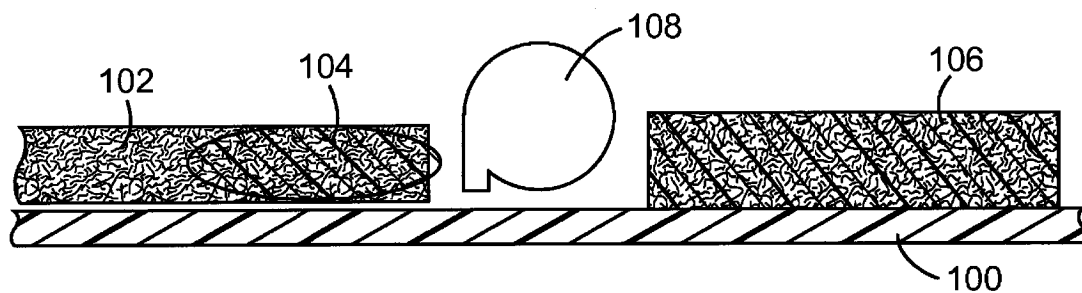


图 1A

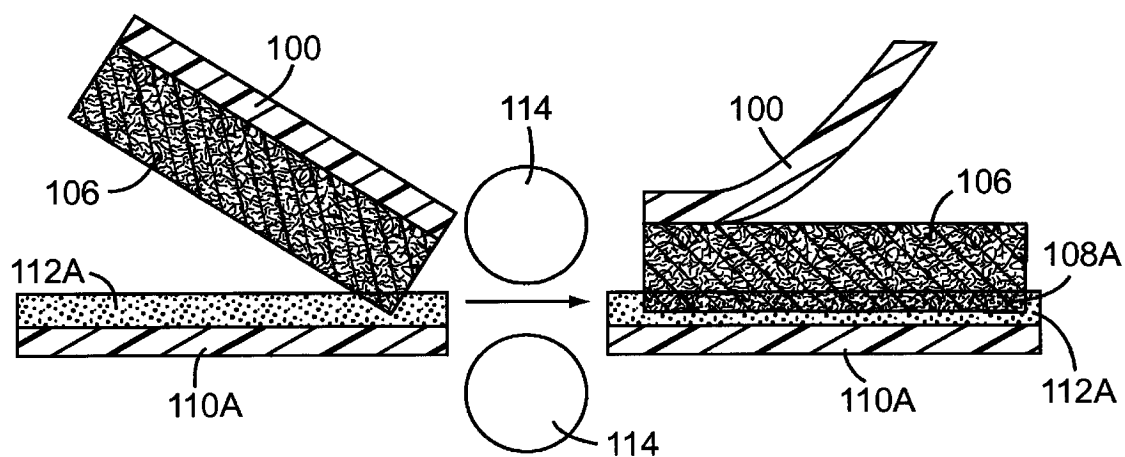


图 1B

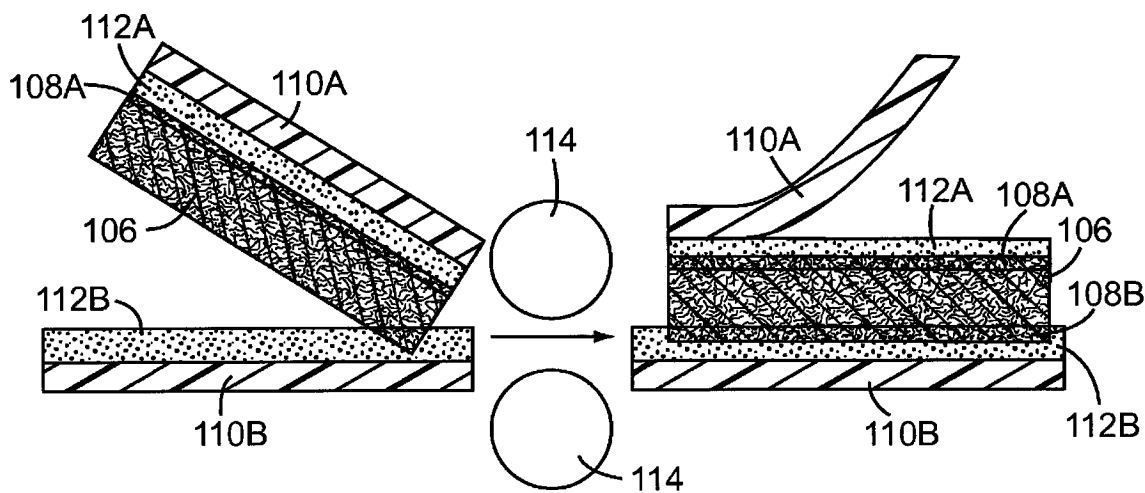


图 1C

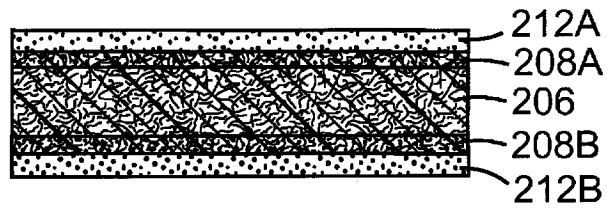


图 2

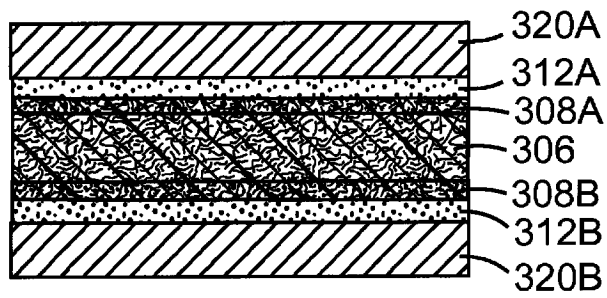


图 3A

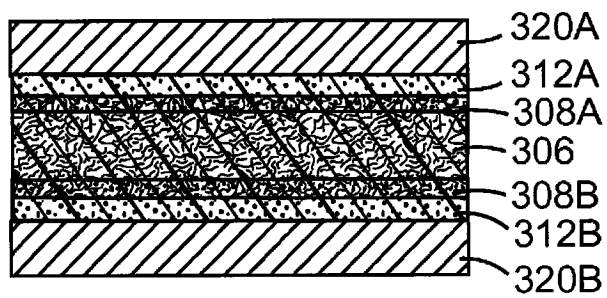


图 3B

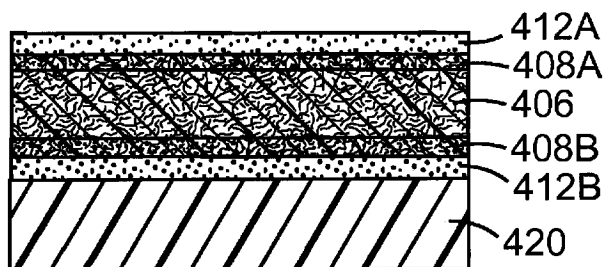


图 4

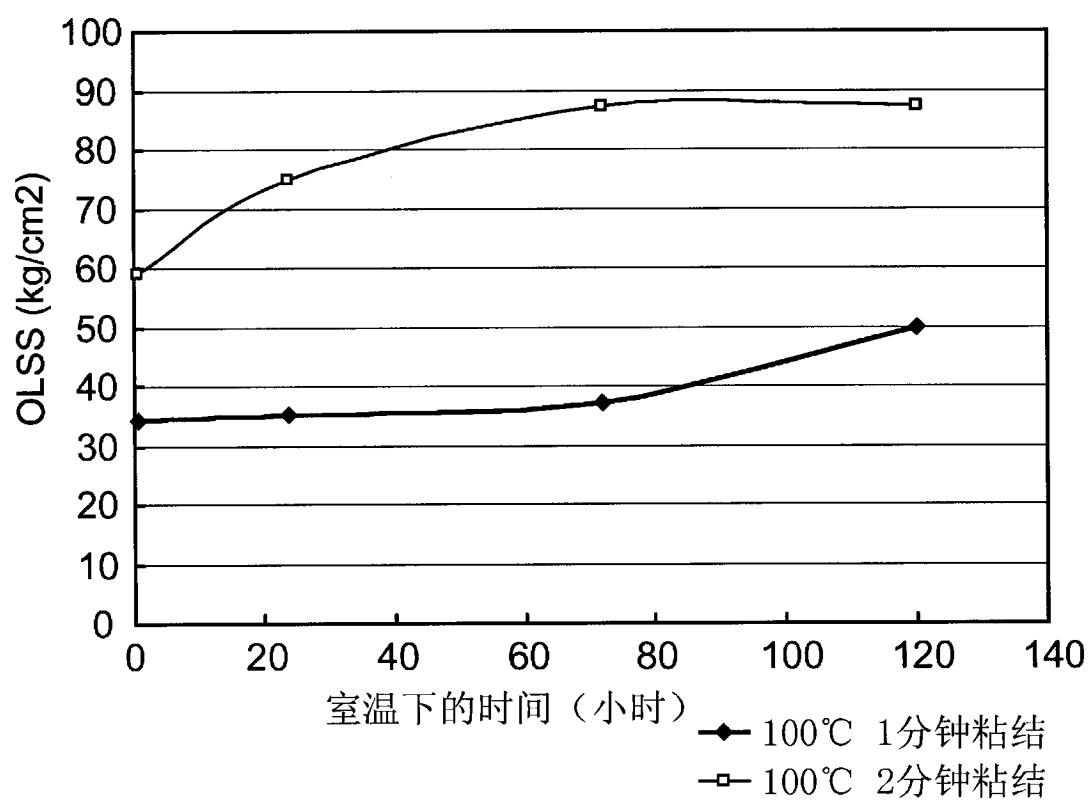


图 5