

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/199 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815164.2

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357338C

[22] 申请日 2003.6.26 [21] 申请号 03815164.2

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 26 [33] US [31] 60/391,712

[32] 2003. 6. 25 [33] US [31] 10/606,070

[86] 国际申请 PCT/US2003/020300 2003. 6. 26

[87] 国际公布 WO2004/003055 英 2004. 1. 8

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 27

[73] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 T·J·佩科里尼 G·D·布恩

[56] 参考文献

WO92/14771A1 1992. 9. 3

WO96/06125A1 1996. 2. 29

EP1188558A2 2002. 3. 20

CN1213340A 1999. 4. 7

CN1221676A 1999. 7. 7

CN1204276A 1999. 1. 6

审查员 孙红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张轶东 段晓玲

权利要求书 6 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称

双轴取向的聚酯薄膜和它与铜形成的层压板

[57] 摘要

公开了从聚酯生产的双轴取向的聚酯薄膜，它包括：(1)二酸残基，包括至少 90mol% 的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的结合物；和(2)包括至少 90mol% 的 1,4-环己烷二甲醇残基的二醇残基；其中该聚酯包括总共 100mol% 的二酸残基和总共 100mol% 的二醇残基；其中聚酯薄膜是在满足方程式  $(27 * R) - (1.3 * (T - T_g)) \geq 27$  的拉伸比和拉伸温度下被拉伸或取向的，其中 T 是轴向和横向拉伸温度(摄氏温度)的平均值，T<sub>g</sub> 是聚合物膜的玻璃化转变温度(摄氏温度)，而 R 是轴向和横向拉伸比的平均值，随后将该拉伸薄膜在 260℃ 到 T<sub>m</sub> 的实际薄膜温度下热定形，同时维持拉伸薄膜的尺寸，其中 T<sub>m</sub> 是由差示扫描量热法(DSC)测量的聚酯的熔点。

1. 从聚酯生产的双轴取向的聚酯薄膜，它包括：

(1) 二酸残基，它包括至少90 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合；和

(2) 二醇残基，它包括至少90 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中该聚酯包括总共100 mol%的二酸残基和总共100 mol%的二醇残基；

其中聚酯薄膜是在轴向上以2.5X到3X的比率并且在横向上以2.5X到3X的比率以及在90和110℃之间的拉伸温度下被拉伸的，并且其中随后在260℃ - T<sub>m</sub>的实际薄膜温度下将拉伸的薄膜热定形达1 - 120秒的一段时间，同时维持该拉伸的薄膜的尺寸，其中T<sub>m</sub>是由差示扫描量热法测量的聚酯的熔点。

2. 权利要求1的双轴取向的聚酯薄膜，其中1,4-环己烷二甲醇残基具有在60至100%范围内的反式异构体含量。

3. 权利要求1的双轴取向的聚酯薄膜，其中1,4-环己烷二甲醇残基具有在60至80%范围内的反式异构体含量。

4. 权利要求1的双轴取向的聚酯薄膜，其中所述的二酸残基包括至少90 mol%的对苯二甲酸残基。

5. 权利要求1的双轴取向的聚酯薄膜，其中所述的聚酯具有由差示扫描量热法测量的至少270℃的熔点，并且根据ASTM方法D2857-95、使用0.50克聚合物/每100ml由60wt%苯酚和40wt%四氯乙烷组成的溶剂于25℃测量时具有0.4 - 1.2的特性粘度，该聚酯包括：

(1) 二酸残基，它包括至少97 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合；和

(2) 二醇残基，它包括至少97 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

6. 权利要求5的双轴取向的聚酯薄膜，其中所述的聚酯具有0.5 - 1.1的特性粘度。

7. 权利要求5的双轴取向的聚酯薄膜，其中所述的聚酯具有270 - 330℃的熔点和0.5 - 1.1的特性粘度。

8. 权利要求5的双轴取向的聚酯薄膜，其中1,4-环己烷二甲醇残基具有在60至100%范围内的反式异构体含量。

9. 权利要求5的双轴取向的聚酯薄膜, 其中1,4-环己烷二甲醇残基具有在60至80%范围内的反式异构体含量。

10. 权利要求5的双轴取向的聚酯薄膜, 其中所述的二酸残基包括至少97 mol%的对苯二甲酸残基。

11. 权利要求1的双轴取向的聚酯薄膜, 其中将该聚酯薄膜在轴向上和横向上顺序地拉伸, 并且将该拉伸的薄膜在 $260^{\circ}\text{C} - T_m$ 的实际薄膜温度下热定形达1-120秒的一段时间, 同时维持该拉伸的薄膜的尺寸。

12. 权利要求1的双轴取向的聚酯薄膜, 其中将该聚酯薄膜在轴向上和横向上同时拉伸, 并且将该拉伸的薄膜在 $260^{\circ}\text{C} - T_m$ 的实际薄膜温度下热定形达1-120秒的一段时间, 同时维持该拉伸的薄膜的尺寸。

13. 权利要求1的双轴取向的聚酯薄膜,

其中当双轴取向和热定形的聚酯薄膜在预热到 $260^{\circ}\text{C}$ 的焊剂浴中被浸泡10秒时发生不超过3%的收缩, 并且当在 $120 - 150^{\circ}\text{C}$ 之间测量时显示出 $10-85\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀系数值, 以及当在 $25 - 90^{\circ}\text{C}$ 之间测量时显示出 $10-42\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀系数值。

14. 权利要求13的双轴取向的聚酯薄膜, 其中所述的聚酯具有由差示扫描量热法测量的至少 $270^{\circ}\text{C}$ 的熔点, 并且根据ASTM方法D2857-95, 使用0.50克聚合物/每100ml由60wt%苯酚和40wt%四氯乙烷组成的溶剂于 $25^{\circ}\text{C}$ 测量时具有0.4-1.2的特性粘度, 该聚酯包括:

(1) 二酸残基, 它包括至少97 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合; 和

(2) 二醇残基, 包括至少97 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

15. 权利要求13的双轴取向的聚酯薄膜, 其中将该聚酯薄膜在轴向上和横向上顺序地拉伸, 并且将该拉伸的薄膜在 $260^{\circ}\text{C} - T_m$ 的实际薄膜温度下热定形达1-120秒的一段时间, 同时维持该拉伸的薄膜的尺寸。

16. 权利要求13的双轴取向的聚酯薄膜, 其中将该聚酯薄膜在轴向上和横向上同时拉伸, 并且将该拉伸的薄膜在 $260^{\circ}\text{C} - T_m$ 的实际薄膜温度下热定形达1-120秒的一段时间, 同时维持该拉伸的薄膜的尺寸。

17. 通过对一种或多种层压材料加热和施加压力而获得的热塑性制品，其中该层压材料中的至少一种依次包括：

I. 可热固化的粘合剂；和

II. 从聚酯生产的双轴取向和热定形的聚酯薄膜，它包括：

(1) 二酸残基，它包括至少90 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合；和

(2) 二醇残基，它包括至少90 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中该聚酯包括总共100 mol%的二酸残基和总共100 mol%的二醇残基；

其中该聚酯薄膜是在轴向上以2.5X到3X的比率并且在横向上以2.5X到3X的比率以及在90和110℃之间的拉伸温度下被拉伸的，并且其中随后将拉伸的薄膜在260℃ - T<sub>m</sub>的实际薄膜温度下热定形达1 - 120秒的一段时间，同时维持该拉伸的薄膜的尺寸，其中T<sub>m</sub>是由差示扫描量热法测量的该聚合物的熔点。

18. 权利要求17的热塑性制品，其中所述的至少一种层压材料依次包括：

I. 铜层；

II. 可热固化的粘合剂；和

III. 双轴取向和热定形的聚酯薄膜。

19. 权利要求18的热塑性制品，其中所述的铜层具有17到140微米的厚度；并且聚酯具有由差示扫描量热法测量的至少270℃的熔点以及根据ASTM方法D2857-95，使用0.50克聚合物/每100ml由60wt%苯酚和40wt%四氯乙烷组成的溶剂于25℃测量时具有0.4 - 1.2的特性粘度，该聚酯包括：

(1) 二酸残基，它包括至少97 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合；和

(2) 二醇残基，它包括至少97 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

20. 权利要求17的热塑性制品，

其中当双轴取向和热定形的聚酯薄膜在预热到260℃的焊剂浴中被浸泡10秒时发生不超过3%的收缩，并且当在120 - 150℃之间测量时显示出10-85 ppm/℃的热膨胀系数值，以及当在25 - 90℃之间测量时显示出10-42 ppm/℃的热膨胀系数值。

21. 权利要求20的热塑性制品, 其中所述的至少一种层压材料依次包括:

- I. 铜层;
- II. 可热固化的粘合剂; 和
- III. 双轴取向和热定形的聚酯薄膜。

22. 权利要求21的热塑性制品, 其中所述的铜层具有17到140微米的厚度; 并且所述的聚酯具有由差示扫描量热法测量的至少270℃的熔点, 以及根据ASTM方法D2857-95, 使用0.50克聚合物/每100ml由60wt%苯酚和40wt%四氯乙烷组成的溶剂于25℃测量时具有0.4 - 1.2的特性粘度, 该聚酯包括:

(1) 二酸残基, 它包括至少97 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合; 和

(2) 二醇残基, 它包括至少97 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

23. 热塑性制品的制备方法, 其中将热量和压力施加于一种或多种层压材料上, 其中该层压材料中的至少一种依次包括:

- (a) 铜层;
- (b) 可热固化的粘合剂; 和
- (c) 从聚酯生产的双轴取向和热定形的聚酯薄膜, 该聚酯包括:

(1) 二酸残基, 它包括至少90 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合; 和

(2) 二醇残基, 它包括至少90 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基, 其中该聚酯包括总共100 mol%的二酸残基和总共100 mol%的二醇残基;

其中该聚酯薄膜是在轴向上以2.5X到3X的比率并且在横向上以2.5X到3X的比率以及在90和110℃之间的拉伸温度下被拉伸的, 并且

其中随后将拉伸的薄膜在260℃ - T<sub>m</sub>的实际薄膜温度下热定形达1 - 120秒的一段时间, 同时维持该拉伸的薄膜的尺寸, 其中T<sub>m</sub>是由差示扫描量热法测量的该聚酯的熔点;

该方法包括在120到180℃的温度下在压力下加热该层压材料一段时间的步骤, 该时间足以固化该可热固化的粘合剂。

24. 包括从聚酯生产的至少一种双轴取向的聚酯薄膜的挠性电子电路板, 该聚酯包括:

(1) 二酸残基, 它包括至少90 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合; 和

(2) 二醇残基, 它包括至少90 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基, 其中该聚酯包括总共100 mol%的二酸残基和总共100 mol%的二醇残基;

其中该聚酯薄膜是在轴向上以2.5X到3X的比率并且在横向上以2.5X到3X的比率以及在90和110℃之间的拉伸温度下被拉伸的, 并且

其中随后将拉伸的薄膜在 $260^{\circ}\text{C} - T_m$ 的实际薄膜温度下热定形达1-120秒的一段时间, 同时维持该拉伸的薄膜的尺寸, 其中 $T_m$ 是由差示扫描量热法测量的聚酯的熔点。

25. 权利要求24的挠性电子电路板, 其中所述的聚酯具有由差示扫描量热法测量的至少 $270^{\circ}\text{C}$ 的熔点, 并且根据ASTM方法D2857-95, 使用0.50克聚合物/每100ml由60wt%苯酚和40wt%四氯乙烷组成的溶剂于 $25^{\circ}\text{C}$ 测量时具有0.4-1.2的特性粘度, 该聚酯包括:

(1) 二酸残基, 它包括至少97 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合; 和

(2) 二醇残基, 它包括至少97 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

26. 包括一种或多种层压材料的权利要求24的挠性电子电路板, 其中该层压材料中的至少一种依次包括:

I. 铜层;

II. 可热固化的粘合剂; 和

III. 所述的双轴取向和热定形的聚酯薄膜。

27. 权利要求24的挠性电子电路板,

其中当双轴取向和热定形的聚酯薄膜在预热到 $260^{\circ}\text{C}$ 的焊剂浴中被浸泡10秒时发生不超过3%的收缩, 并且当在 $120 - 150^{\circ}\text{C}$ 之间测量时显示出 $10 - 85 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀系数值, 以及当在 $25 - 90^{\circ}\text{C}$ 之间测量时显示出 $10 - 42 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀系数值。

28. 权利要求27的挠性电子电路板, 其中该聚酯具有由差示扫描量热法测量的至少 $270^{\circ}\text{C}$ 的熔点, 并且根据ASTM方法D2857-95, 使用0.50克聚合物/每100ml由60wt%苯酚和40wt%四氯乙烷组成的溶剂于 $25^{\circ}\text{C}$ 测量时具有0.4-1.2的特性粘度, 该聚酯包括:

(1) 二酸残基，包括至少97 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合；和

(2) 二醇残基，包括至少97 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

29. 包括一种或多种层压材料的权利要求27的挠性电子电路板，其中该层压材料中的至少一种依次包括：

I. 铜层；

II. 可热固化的粘合剂；和

III. 所述的双轴取向和热定形的聚酯薄膜。

## 双轴取向的聚酯薄膜和它与铜形成的层压板

### 对相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求享受于 2002 年 6 月 26 日提交的美国临时专利申请号 60/391,172 的权利。

### 本发明的领域

[0002] 本发明涉及新型热稳定的聚酯薄膜和聚酯层压材料以及使用热稳定性聚酯薄膜的铜-聚酯层压材料。优选，这些膜具有为了用于挠性电路应用所需要的耐热性(焊接与尺寸稳定性)和低热膨胀系数的所需结合。更具体地说，本发明涉及双轴取向或拉伸并且在一定条件下热定形的从聚(对苯二甲酸 1,4-亚环己基二亚甲基酯)或聚(萘二甲酸 1,4-亚环己基二亚甲基酯)均聚酯或共聚酯或它们的共混物生产的热稳定的聚酯薄膜。

### 本发明的背景

[0003] 多(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)薄膜广泛地用于各种包装材料、包装材料和层压应用。PET 膜有时用于收缩包装应用中，其中膜被施用于物体上并且加热以使该膜环绕该物体而收缩。在其它应用如挠性电子电路、耐热性包装材料和烹饪袋中，使用具有良好尺寸稳定性和在升高的温度下耐收缩的双轴取向和热定形 PET 薄膜。然而，双轴取向的 PET 膜在超过 250℃ 的温度下不能使用，因为它们的固有的熔化温度( $T_m$ )是 250℃。

[0004] 某些应用，如某些挠性电路板，需要在 260℃ 下热稳定的膜(即具有良好的尺寸稳定性)。具体地说，当浸泡在已预热至 260℃ 的焊剂浴中时该膜必须不起泡或皱缩。更具体地说，当在预热至 260℃ 的焊剂浴中浸泡 10 秒时，这些膜必须经历 3% 或 3% 以下的收缩。满足这一要求的膜可以与粘合剂和电路结合成挠性层合材料，后者能够在 260℃ 下经受波焊或浸焊。在 260℃ 焊接过程中这一层压材料的基础膜的任何起泡或皱缩会影响在最终应用中的电路特性。



[0005] 某些高温挠性电路板应用也要求该基础膜利用热可固化粘合剂来粘附于铜膜上。这些粘合剂典型地在压力下和在120-150℃之间的温度下固化，因此整个层状结构必须加热至在热压机、高压釜或等同设备中的那些温度。一旦粘合剂被固化，就将该层压材料冷却到室温。重要的是，基础膜和粘合剂的热膨胀系数(CTE)在150到23℃的温度范围中与铜膜的CTE充分相似，使得不会产生能引起该层压材料卷曲的残余应力。为了防止卷曲，当在120和150℃之间测量时，该基础膜必须具有10-85ppm/℃的CTE值，优选当在25和90℃之间测量，还具有10-42ppm/℃的CTE值。注意到，这些CTE值是用于制造层压材料的双轴取向膜所特定的并且在用于其它耐热性封装应用如烹饪袋的膜中所不需要的，并且不相信已经在现有技术中提出。

[0006] 优良的水解稳定性是用于挠性电路板，尤其用于汽车应用和烹饪袋的膜的另一个重要要求。具有优良的水解稳定性的基础膜生产出维持它们的结构完整性的电路板和袋。另外，重要的是用于挠性电路板中的基材和覆盖膜是绝缘材料，以防止电荷跨接该电路。用于这些应用中的膜的绝缘能力是由介电常数测量的。对用于挠性电路板应用中的膜来说重要的是具有尽可能低的介电常数。

[0007] 从1,4-环己烷二甲醇(CHDM)形成的某些聚酯具有大于250℃的熔点。下面的参考文献讨论了从由CHDM制备的聚酯制造的膜。然而，相信这些专利参考文献中都没有具体地公开在260℃下稳定的膜的制造。

[0008] 防卫专利公告 T876,001(1970)描述了从聚(对苯二甲酸1,4-亚环己基二亚甲基酯)(PCT)均聚酯和含有至多20mol%间苯二甲酸残基的共聚酯制造的膜。

[0009] 已经出版的专利申请 WO 96/06125(1996)描述了从PCT聚合物制造的双轴取向膜。

[0010] 已出版的专利申请 WO 92/14771(1992)描述了具有低于0.80 dL/g的特性粘度(I.V.)和其中CHDM残基由75至100%顺式异构体组成的PCT聚合物。

[0011] JP 1-299019 A (1989)描述了从含有至多15mol%的从其它二羧酸或其它二醇衍生的残基和具有至少0.5dL/g的I.V.的PCT聚合物生产的双轴取向PCT膜。JP 2-301419 (1989)描述了在JP 1-

299019 中讨论的双轴取向 PCT 膜如何不具有耐 260℃ 焊剂浴的性能，并且描述了如何能够通过辐射在 JP 1-299019 中描述的膜以使膜交联来获得耐焊剂浴性能。JP 2-196833 A (1990) 描述了以金属化的双轴取向 PCT 膜为基础的电绝缘材料。CTE、使用温度和挠性电路板应用在这一文献中没有讨论。

[0012] US 4,557,982 (1985)、JP 60-069133 A (1985)、JP 91-000215 B (1991)、JP 60-085437 A (1985) 和 JP 90-063256 B (1990) 描述了含有至少 80 mol% 对苯二甲酸残基和至少 90 mol% CHDM (60 至 100 % 反式异构体) 残基的 PCT 聚合物。具有高的双轴取向的双轴取向膜可用于制造磁带。

[0013] JP 58-214208 A (1983) 描述了从可用于电绝缘和挠性印刷电路基础膜的 PET、PCT 和共聚酯制造的膜。US 5,153,302 (1992) 和 JP 4-214757 A (1992) 描述了含有至少 97 mol% CHDM 残基和至少 90 mol% 对苯二甲酸残基的 PCT 和 PCT 共聚酯以及该聚合物用于制造电容器膜的用途。US 3,284,223 (1966) 描述了含有至多 25 mol% 的从其它二羧酸或其它二醇衍生的残基的 PCT 聚合物。

## 本发明的概述

[0014] 尽管在本发明的范围内考虑了许多实施方案，但是在这里对这些实施方案的几个实施例具体地举例说明。

[0015] 在本发明的第一个实施方案中，提供了从聚酯生产的双轴取向的聚酯薄膜，它包括：

(1) 二酸残基包括至少 90 mol% 的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合；和

(2) 包括至少 90 mol% 的 1,4-环己烷二甲醇残基的二醇残基；其中该聚酯包括总共 100 mol% 的二酸残基和总共 100 mol% 的二醇残基；

其中该聚酯薄膜在满足方程式  $(27 * R) - (1.3 * (T - T_g)) > 27$  的拉伸比和拉伸温度下被拉伸或取向，其中 T 是轴向和横向拉伸温度 (摄氏温度) 的平均值，T<sub>g</sub> 是聚合物膜的玻璃化转变温度 (摄氏温度)，而 R 是轴向和横向拉伸比的平均值以及将该拉伸膜在 260℃ 到 T<sub>m</sub> 的实际薄膜温度下热定形达到 1 - 120 秒，优选 1 - 60 秒的时间，同时维持拉伸薄膜的尺寸，其中 T<sub>m</sub> 是由差示扫描量热法 (DSC) 测量的该聚合物

的熔点。优选的是，当在预热至 260℃的焊剂浴中浸泡 10 秒时，该双轴取向和热定形的聚酯薄膜发生不超过 3%的收缩，并且在 120 和 150℃之间测量时显示出 10-85ppm/℃的热膨胀系数值。优选低的收缩值来生产含有粘合剂和电路的层压材料以形成挠性层压板，后者因此能够在 260℃下经受波焊或浸焊。在焊接过程中这一层压的电路的基础膜优选不应该起泡或皱缩，因为这会影响在最终应用中的电路特性。以上规定的术语“实际的薄膜温度”指薄膜的实际温度，而不是空气被加热到的温度。

[0016] 本发明的第二个实施方案是从聚酯生产的双轴取向的聚酯薄膜，它包括：

(1) 二酸残基，它包括至少 90 mol%的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的组合；和

(2) 二醇残基，它包括至少 90 mol%的 1,4-环己烷二甲醇残基；其中该聚酯包括总共 100 mol%二酸残基和总共 100 mol%二醇残基；

其中，当在预热至 260℃的焊剂浴中浸泡 10 秒时该聚酯薄膜发生不超过 3%的收缩，并且当在 120 和 150℃之间测量时显示出 10-85ppm/℃的热膨胀系数值，以及当在 25 - 90℃之间测量时显示出 10 - 42 ppm/℃的热膨胀系数值。

[0017] 本发明的第三个实施方案是通过对一种或多种层压材料加热和施加压力所获得的热塑性制品，其中该层压材料中的至少一种依次包括：

I. 至少一种可热固化的粘合剂；和

II. 至少一层以上在第一和第二实施方案中定义的双轴取向和热定形的聚酯薄膜。

[0018] 本发明的第四个实施方案是通过对一种或多种层压材料加热和施加压力而获得的热塑性制品，其中该层压材料中的至少一种依次包括：

I. 至少一个铜层；

I. 至少一种可热固化的粘合剂；和

II. 至少一层以上定义的双轴取向和热定形聚酯薄膜。

[0019] 本发明的第五个实施方案是其中对一种或多种层压材料加热和施加压力来制备热塑性制品的方法，其中该层压材料中的至少一种依次包括：

- (a) 至少一个铜层；
- (b) 至少一种可热固化的粘合剂；和
- (c) 以上对于第一和第二个实施方案所定义的双轴取向和热定形的聚酯薄膜；并且其中在约 120 到 180℃ 的温度下，优选约 120 到 180℃ 的温度下将所说的热量施加于该层压材料，维持一段足以能固化该可热固化的粘合剂的时间。

[0020] 本发明的第六个实施方案是包括以上对于第一和第二实施方案所定义的至少一种双轴取向的聚酯薄膜的挠性电子电路板。

[0021] 本发明的第七个实施方案是一种制备上述膜层压材料的方法，该方法包括以下步骤：

- (1) 制备一种多层夹层结构，该结构依次包括：
  - (c) 至少一种可热固化的粘合剂层；和
  - (d) 至少一层第一和第二个实施方案的双轴取向的聚酯薄膜；和
- (2) 在约 120 到 150℃ 的温度下将步骤 (1) 的多层夹层结构加热一段足以固化该可热固化的粘合剂的时间。

#### 附图的描述

[0022] 图 1 是用于本发明中的单层挠性电子电路的图。

[0023] 图 2 是用于本发明中的双层挠性电子电路的图。

[0024] 图 3 是用于本发明中的多层挠性电子电路的图。

#### 详细说明

[0025] 本发明的全部实施方案的聚酯包括：

(1) 二酸残基，它包括至少 90 mol%，但优选至少 97 mol% 的对苯二甲酸残基、萘二甲酸残基或它们的混合物，但更优选至少 90 mol% 的对苯二甲酸残基，甚至更优选 97 mol% 的对苯二甲酸残基；和

(2) 二醇残基，它包括至少 90 mol%，优选至少 97 mol% 的 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 残基。

[0026] 甚至更优选的是基本上由以下残基组成的聚酯：

- (1)基本上由对苯二甲酸残基组成的二酸残基；和
- (2)基本上由1,4-环己烷二甲醇残基组成的二醇残基。

[0027] CHDM 残基可具有任何比率的顺反异构体的组合。然而，优选，该 CHDM 残基具有在约 60 至 100%范围内的反式异构体含量。更优选的异构体含量在约 60 - 约 80%反式异构体的范围内。

[0028] 优选的是，在本发明的一些或全部实施方案中使用的聚酯是结晶性的或可结晶的并且具有大于约 260℃，优选大于约 270℃，例如，约 270 到 330℃，更优选约 280 到 300℃的熔点。

[0029] 聚酯容易地由现有技术中已知的方法来制备。例如，如果需要，可以使用熔融相缩聚技术或熔融相和固相缩聚技术的结合。该聚酯典型地具有约 0.4 到 1.2，优选约 0.5 到 1.1，更优选 0.7 到 1.0 的 I. V.。正如在这里所使用的，I. V. 是指对于每 100 mL 的由 60 wt% 苯酚和 40 wt% 四氯乙烷组成的溶剂来说使用 0.50 克的聚合物，在 25℃下进行的粘度测定值。在这里测定聚酯的 I. V. 的基本方法已在 ASTM 方法 D2857-95 中进行了阐述。羧二羧酸异构体中的任何一种都可以使用，但是 1,4-、1,5-、2,7-，尤其是，2,6-异构体是优选的。聚酯的二酸残基可以从二羧酸或二酸的衍生物如低级烷基酯，例如对苯二甲酸二甲酯、酰卤，例如二酰氯，或有时候酸酐所衍生得到。

[0030] 如果希望，该聚酯可含有少量的其它二羧酸或其它二醇的残基，但是此类物质的改性量应该是小的，例如不超过约 10 mol%，以便在聚合物中维持高水平的结晶度和高熔点。有用的改性单体包括含有约 4 个到约 14 个碳原子的其它二羧酸和含有约 2 个到约 12 个碳原子的其它二醇。优选的改性酸包括间苯二甲酸和 1,4-环己烷二羧酸。一些优选的改性二醇包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇和新戊二醇。

[0031] 可以用于本发明使用的聚酯的合成中的催化剂材料的例子包括钛、锰、锌、钴、锆、镓、锂、钙、硅和锗。此类催化剂体系描述在 US 专利 3,907,754、3,962,189、4,010,145、4,356,299、5,017,680、5,668,243 和 5,681,918 中，将它们以全部内容引入这里供参考。优选的催化剂金属包括钛和锰，最优选的是钛。催化金属的用量可以是约 5 - 100 ppm，但是优选使用约 5 到约 35 ppm 钛的催化剂浓度，以便获得具有良好色彩、热稳定性和电性质的聚酯。磷化合

物常常与该催化剂金属相结合使用，并且可以使用通常用于制造聚酯的磷化合物中的任何一种。典型地使用至多约 100 ppm 的磷。

[0032] 虽然不要求，但是如果需要的话可以使用典型地存在于聚酯中的其它添加剂，只要不妨碍用于制备该膜的聚酯的特性就行。此类添加剂可以包括但不限于抗氧化剂、紫外光和热稳定剂、金属减活剂、着色剂、颜料、抗冲击改性剂、成核剂、支化剂、阻燃剂等。

[0033] 可用于制备在本发明的范围中形成聚酯的支化剂可以是在聚酯的酸单元部分或二醇单位部分中提供支化的那些支化剂，或它可以是杂混物 (hybrid)。这些支化剂中的一些早已在本发明中进行了描述。然而，此类支化剂的例子是多官能团的酸、多官能团的酸酐、多官能团的二醇和酸/二醇杂混物。例子包括三或四羧酸和它们的相应酸酐，如苯均三酸、苯均四酸和它们的低级烷基酯等，以及四醇如季戊四醇。同样三醇类如三羟甲基丙烷或二羟基羧酸和羟基二羧酸和衍生物如羟基对苯二甲酸二甲基酯和类似物可以在本发明的范围内使用。偏苯三酸酐是优选的支化剂。

[0034] 在制备聚酯薄膜或片材的方法的第一步骤中，如上所述的聚酯的熔体在现有技术中已知的任何温度下被挤出成基本上非晶膜，例如典型地在约 270 到 310℃ 的温度下。未拉伸的 (或未取向的) 膜的厚度通常是在 100 到 1000 微米，更典型地在约 200 到 600 微米的范围内。初始薄膜的挤出能够通过任何通常的方法来进行，其中包括但不限于在单螺杆挤出机上挤出或在双螺杆挤出机上挤出。然后将该膜在满足方程式  $(27 \cdot R) - (1.3 \cdot (T - T_g)) \geq 27$  的拉伸比和拉伸温度下拉伸或取向，其中 T 是轴向和横向拉伸温度 (摄氏温度) 的平均值， $T_g$  是聚合物膜的玻璃化转变温度 (摄氏温度)，而 R 是轴向和横向拉伸比的平均值。符号 "X" 是指拉伸比，它是相对于膜的最初尺寸而言膜被拉伸的程度。例如，2X 是指该膜被拉伸到了两倍于其初始尺寸的尺寸。

优选，该膜是在轴向 (MD) 上以约 2.5X 到 3X 的比率和在横向 (TD) 上以约 2.5X 到 3X 的比率以及在 90 和 110℃ 之间的拉伸温度下被拉伸的。在拉伸之后，该膜在 260℃ 到  $T_m$  的实际薄膜温度下经过大于约 5 秒的时间来热定形，其中  $T_m$  是由差示扫描量热法 (DSC) 测量的聚合物的熔点。应该指出，取决于烘箱的加热源 (即对流、辐射等)，将膜加热至 260℃ 需要一定的时间。这一时间可以是至多 30 秒。这一附加时

间不包括在这里所给出的热定形时间在内，它仅仅指在 260℃到  $T_m$  该样品实际花费的时间。初始薄膜挤出能够刚好在拉伸(串联)之前进行，或在单独的时间进行。在热定形过程中，利用防止在热定形过程中该拉伸薄膜的过分松弛的拉幅框或其它机械装置，将该拉伸的薄膜维持在该膜的拉伸尺寸。在热定形过程中，该膜能够被拉伸或松弛至多 10%，即膜的总尺寸能够增加或减少至多 10%。

[0035] 任何常规方法可以用于拉伸或取向本发明的任何膜。例如该挤出的聚酯薄膜可以通过辊拉伸、长缝隙拉伸、拉幅机拉伸、管式拉伸或它们的结合方式来拉伸。对于这些方法中的任何一种，有可能进行顺序的双轴向拉伸、同时的双轴向拉伸、单轴向的拉伸或它们的结合。同时的双轴向拉伸包括同时拉伸该膜的轴向和横向。在同时的双轴拉伸中，在横向上的拉伸比不必与轴向上拉伸比相同。顺序的双轴向拉伸包括首先在轴向上拉伸，例如在辊至辊的拉伸中，然后在横向上拉伸，例如使用拉幅框。在顺序的拉伸方法中，该两种(方向)拉伸可以一个紧接着另一个(即串联)地或在单独的时间中进行。该轴向被定义为膜的长方向，与它的辊压方向相同。横向被定义为膜的宽度，即与轴向垂直的方向。如果进行顺序的双轴伸长，则在横向上拉伸的拉伸比和温度不必与在轴向上的相同。

[0036] 拉伸或取向的聚酯薄膜是根据已知方法来热定形的。热定形可以在连续的过程中进行，例如通过让一卷拉伸的薄膜连续地穿过烘箱，或作为间歇过程，例如，其中将膜放置于热定形的框架中并且各自在热定形烘箱中放置一段固定的时间。热定形可以紧接在拉伸(即串联)之后进行，或在单独的时间中进行。该膜可以在热定形过程中松弛或膨胀至多 10%。

[0037] 拉伸和热定形步骤的数量可以变化。该聚酯薄膜可以进行单次拉伸和单次热定形或处理、单次拉伸和多次热定形、多次拉伸和单次热定形、或多次拉伸和多次热定形。如果进行多次拉伸和/或多个热定形，有可能的是该拉伸和热定形轮次可以在时间上交替进行，但是也有可能的是，一个热定形轮次可以承接在先的热定形轮次，无需插入拉伸轮次。各轮次的条件不必与前一轮次的相同。例如，该聚酯薄膜可以通过两阶段的热定形过程来进行热定形，其中第一次热定形在高于拉伸温度的任何实际薄膜温度下进行。随后，将该膜在 260℃到

$T_m$  的实际薄膜温度下再次热定形，其中  $T_m$  是由差示扫描量热法 (DSC) 测量的聚合物的熔点。本发明的层压材料的聚酯薄膜组分通常具有约 0.02 到 0.2 mm (约 0.8 到 8 密耳)，优选约 0.04 和 0.13 mm (约 1.5 到 5 密耳) 的最终厚度值，即在拉伸和热定形之后。

[0038] 本发明的双轴取向的聚酯薄膜是从这里所定义的聚酯生产的：其中聚酯薄膜是在满足方程式  $(27 \cdot R) - (1.3 \cdot (T - T_g)) \geq 27$  的拉伸比和拉伸温度下被拉伸或取向的，其中  $T$  是轴向和横向的拉伸温度的平均值 (摄氏温度)， $T_g$  是聚合物膜的玻璃化转变温度 (摄氏温度)，而  $R$  是轴向和横向拉伸比的平均值，随后将该拉伸薄膜在 260°C 到  $T_m$  的实际薄膜温度下热定形，同时维持拉伸的薄膜的尺寸，其中  $T_m$  是由差示扫描量热法 (DSC) 测量的聚酯的熔点。

[0039] 尽管在前面的段落中描述的聚酯薄膜是本发明的优选实施方案，但不要求该膜满足以上所定义的方程式。另外地，提供了从这里所定义的聚酯生产的双轴取向的聚酯薄膜，它不必必须满足在前面的段落中描述的方程式，其中当在预热到 260°C 的焊剂浴中浸泡 10 秒时该聚酯薄膜经历不超过 3 收缩率%，并且当在 120 和 150°C 之间测量时显示出 10-85 ppm/°C 的热膨胀系数。

[0040] 对于本发明的全部实施方案，本发明的聚酯薄膜当在预热到 260°C 的焊剂浴中浸泡 10 秒时优选显示出低于 3 收缩率%，并且在 25 - 90°C 之间测量时优选具有 10-42 ppm/°C 的 CTE 值，和/或当在 120 - 150°C 之间测量时具有 10-85 ppm/°C 的 CTE 值。此外，当在预热至 260°C 的焊剂浴中浸泡 10 秒时，聚酯薄膜优选没有起泡或皱缩。该聚酯薄膜也显示出改进的耐水解性能，与从 PET 制备的类似膜相比，显示出改进的介电常数，与从 PET 和聚酰亚胺制备的膜相比。本发明的聚酯薄膜可以用于需要该膜满足在高温下的尺寸稳定性的任何应用。在这里作为例子给出的具体的最终应用是挠性电路板，挠性触屏显示器中的膜的导电层、液晶显示器、电致变色显示器、光电器件 (即太阳能电池)、OLED (有机发光二极管)、微射流装置 (一次性医用试验试剂盒) 等。本发明的膜的特别优选的最终用途是在 260°C 和 260°C 以上时需要尺寸稳定性的用途。

[0041] 该新型层状结构可以采用由本发明提供的膜或聚酯中的任何一种，并按顺序包括至少一种热或 UV 可固化或已固化的粘合剂层；



和至少一种双轴取向和热定形的聚酯层。铜/聚酯层压材料也由本发明提供，它按顺序包括至少一种铜层、至少一种热或UV可固化或已固化的粘合剂层和至少一种双轴取向和热定形的聚酯层。该铜层由典型地具有约17到140微米，优选约30到70微米的厚度的金属铜箔组成。该铜箔可以是锻制的或辊压的或电沉积的铜箔。该可热固化的粘合剂层可以选自各种已知的粘合剂组合物，如丙烯酸树脂、阻燃剂(FR)丙烯酸树脂、丁缩醛酚醛树脂、丙烯酸环氧树脂、聚酯、环氧聚酯、改性的环氧树脂等等。这些粘合剂典型地通过在约700到3500千帕斯卡(100至500磅/平方英寸)的压力下施加热量或暴露于热量而使粘合剂被加热至约120到180℃的温度达到约30分钟至1小时的时间来加以固化。固化的粘合剂层的厚度典型地是在约15至100微米的范围内。还提供了制备包括这些层压结构的热塑性制品的方法，该方法包括对层压的结构施加热量和压力。本发明的层压结构可以用于现有技术中或这里描述的任何应用中，但优选用于挠性电子电路板中。本发明的层压材料能够用于单层电子电路、双层电子电路和/或多层电子电路，例如，如在图1-3中所描绘。

[0042] 正如所示，热塑性制品也可以通过将热量和压力施加于如上所述的多个层压材料或“夹层结构”来获得。在多个层压结构的实施方案和/或“夹层结构”型结构中，如上所述的粘合剂层也能够施涂在层压材料之间。

[0043] 在图1-3中，本发明的聚酯薄膜能够用作挠性电子电路的外层和/或内层，不论它被称作聚酯底层(基底)、聚酯覆盖层或其它术语。不希望本发明受到在附图中描绘的术语“底层”，“基底”，或“覆盖层”的限制。

[0044] 膜样品的线性热膨胀系数(CTE)根据IPC-TM-650 2.4.41.3，通过使用Rheometrics RSA II动态机械热分析(DMTA)仪器来测量，并通过下列实施例来进一步举例说明。

[0045] 本发明能够进一步通过本发明的优选实施方案的下列实施例来说明，虽然可以理解的是，包括这些实施例仅仅是为了举例说明的目的而并不希望限制本发明的范围，除非另外具体地说明。除非另有说明，全部的重量百分数是以聚合物组合物的总重量为基础的，并

且全部的分子量是重均分子量。同样，全部的百分数是按重量计，除非另有说明。

### 实施例

[0046] 进一步通过下列实施例来说明根据本发明的聚酯薄膜和它的制备方法。由本发明所定义的耐焊接性是用设定于 260℃ 的焊剂浴根据 IPC-TM-650 2.4.13.1 测量的。在下面的实施例中测试的样品不被制成层压材料，不被蚀刻并且是裸露的，即既不涂敷也不层压。通过在 MD(轴向)上的两个位置和 TD(横向)上的两个位置上测量 5.1cm × 5.1cm (2 × 2 英寸)膜样品的尺寸来测定膜收缩率。然后将膜样品在已预热到 260℃ 的焊剂浴中浸泡 10 秒，如这里所述。观察膜的起泡和皱缩。然后再次测量尺寸。在浸泡之后的每一尺寸从最初的尺寸中减去，然后除以该最初的尺寸而获得收缩率%。四个收缩率%(MD 有两个和 TD 有两个)一起被平均化，获得总收缩率%。

[0047] 由本发明定义的玻璃化转变温度和熔融温度是根据 ASTM D3418 通过使用差示扫描量热法(DSC)来测量的。将 15.0 mg 的各样品密封在铝盘中并且以 20℃/分钟的速率加热至 290℃。然后以约 320℃/分钟的速率将样品冷却至低于它的玻璃化转变温度而产生无定形的样品。该熔融温度  $T_m$  对应于在扫描过程中观察到的吸热峰。由本发明所定义的膜样品的线性热膨胀系数(CTE)是根据 IPC-TM-650 2.4.41.3，通过使用 Rheometrics RSA II 动态机械热分析(DMTA)仪器来测量的。该程序是将标称 2mm 宽 × 22mm 长的膜样品安放在 DMTA 仪器夹具中。该 DMTA 力被设定在恒定的 2 克。将样品冷却到 -10℃，加热到 150℃，再冷却到 -10℃，再加热到 150℃，全部以 10℃/分钟的加热/冷却速率进行。作为温度的函数的样品的长度是在第二次热扫描过程中测量的。

样品的长度-温度斜率是在 25-90℃ 和 120-150℃ 的温度范围中测定的。进行两次校正；一次是确定 DMTA 的基线，一次是校正机器对不同标准物的响应。铜、铝和几种具有已知 CTE 值的无定形塑料用作校正标准。这一校正然后用于从在 25-90℃ 和 120-150℃ 的温度范围内它们的测量长度-温度斜率中计算未知样品的 CTE。

### 实施例 1 和对比实施例 C-1 至 C-3

[0048] 实施例 1 和对比实施例 C-1 至 C-3 说明了热定形温度对于从 PCT 制备的膜的收缩率的影响。PCT 聚酯的粒料 (I. V. 0.74,  $T_m$  293 °C,  $T_g$  94 °C) 是在熔融相缩聚过程中使用 100 ppm Ti 催化剂 (作为钛异丁醇盐) 来制备的。在 135 °C 下干燥该粒料 6 小时, 随后在装有聚酯阻隔型螺杆的 Davis Standard 5.1 cm (2.0 英寸) 挤出机上挤出成 2.032 mm (8 密耳) 厚度的片材。该熔融温度和模口温度维持在 293 °C。该片材被铸塑到双辊式下堆叠 (2-roll down-stack) 上, 其中辊温度设定在 66 °C (150 °F)。然后在表 I 中所示的条件下, 在 T.M. 长膜拉伸机上对膜进行双轴取向, 其中两轴同时拉伸, 并达到相同的拉伸比并在 35.56 cm (14 英寸) / 每秒的相同速率下。然后将膜夹到铝制框架中并插入到盒式烘箱中, 按照在表 I 中所示的设定温度和时间, 以使它们热定形。将两种膜放置于该框架中, 将热电偶夹在两种膜之间以测量实际薄膜温度, 也示于表 I 中。应该指出, 该设定温度高于实际薄膜温度, 所列出的热定形时间包括为了将样品加热到实际薄膜温度所需要的时间 (大约 30 秒)。在热定形之后, 将膜在预热到 260 °C 的焊剂浴中浸泡 10 秒, 所获得的收缩率 % 示于表 I 中。实施例 C-1 至 C-3 是在各种拉伸条件下生产的对比实施例, 说明在低于 260 °C 的实际薄膜温度下热定形会生产出在 260 °C 下具有高水平的收缩率的膜。在焊剂浴浸泡过程中在对比膜中形成了气泡。当用于电连接器或挠性电路膜的制造中时, 这一高度的收缩率对于本发明的层压材料的制造是无法接受的。应该指出, 对比实施例 C-1 的膜是在与 W0/06125 的实施例 3 中报道的那些相同的条件下进行拉伸和热定形的。实施例 1 是在生产具有可接受的收缩率的膜的那一温度下已经热定形的根据本发明的膜的例子。

这一膜的 CTE 也是可接受的。在表 I 中, 该拉伸比是指在轴向和横向两个方向上拉伸, 温度以 °C 给出, 时间以秒给出, 收缩率 % 是指在已预热到 260 °C 的焊剂浴中浸泡 10 秒之后膜样品收缩的百分比, CTE 值是指 ppm/°C, 膜厚度以微米给出。

表 I

	实施例			
	C-1	C-2	C-3	1
拉伸比	2.5	2	2	2
拉伸温度	130	100	100	100
热定形温度	250	250	270	290
热定形时间	120	60	60	60
实际的膜温度	236	235	246	274
收缩率%	8.0%	14.2%	9.0%	1.7%
CTE (23-90℃)	-	-	-	34
CTE (120-150℃)	-	-	-	65
膜厚度	31	51	51	51

#### 实施例 2-4 和对比实施例 C-4 和 C-5

[0049] 实施例 2-4 是根据本发明的聚酯薄膜的实施例，并连同对比实施例 C-4 和 C-5 一起说明了拉伸比和拉伸温度对从 PCT 制造的膜的收缩率和 CTE 的影响。PCT 聚酯的粒料 (I. V. 0.74,  $T_m$  293℃,  $T_g$  94℃) 按照在前面实施例中所述被制备成膜。该膜然后在 T.M. 长膜拉伸机上在表 II 中所示的条件下进行双轴取向，其中两轴同时拉伸，并达到相同的拉伸比并在 35.56cm (14 英寸)/每秒的相同速率下。然后将膜夹入到铝制框架中和被插入到盒式烘箱中，按照在表 II 中所示的热定形区设定温度和时间来将它们热定形。将两种膜放置于该框架中，将热电偶夹在两种膜之间以测量实际的薄膜温度，也示于表 II 中。应该指出，该设定温度高于实际薄膜温度，并且所列出的热定形时间包括为了将样品加热到实际薄膜温度所需要的时间 (大约 30 秒)。将热定形的膜在预热到 260℃ 的焊剂浴中浸泡 10 秒，所获得的收缩率%示于表 II 中。实施例 1 包括在这一表中以供参考。

实施例 1-4 全部具有可接受的收缩率和 CTE 值，然后在满足方程式  $(27 * R) - (1.3 * (T - T_g)) \geq 27$  的条件下被拉伸，其中 T 是轴向和横向拉伸温度 (摄氏温度) 的平均值， $T_g$  是聚合物膜的玻璃化转变温度 (摄氏温度)，而 R 是轴向和横向拉伸比的平均值。将这些膜在 260℃ 或 260

℃以上的实际薄膜温度下热定形。对比实施例 C-4 和 C-5 在不满足方程式  $(27 * R) - (1.3 * (T - T_g)) \geq 27$  的条件下被拉伸并具有不可接受的 CTE 值。应该指出, 对比实施例 C-5 的膜是在与 W0/06125 的实施例 2 中报道的那些相同的条件下进行拉伸和热定形的。同样值得指出的是, 实施例 3 和 4 是可接受的, 正如 W0/06125 明确地指出的那样, “PCT 在 PET 的区别在于一旦该膜被拉伸超过 2.5x, 没有任何量的热定形(时间或温度)能够使在拉伸过程中产生的内应力退火”。在表 II 中, 该拉伸比是指在轴向和横向上的拉伸, 温度以 ℃ 给出, 时间以秒给出, 收缩率%是指在已预热到 260℃ 的焊剂浴中浸泡 10 秒之后膜样品收缩的百分比, CTE 值是指 ppm/℃, 膜厚度以微米给出。

表 II

	实施例					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>C-4</u>	<u>C-5</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
拉伸比	2	2.5	2	2.5	3	3.5
拉伸温度	100	100	130	130	130	130
热定形温度	290	290	290	280	290	290
热定形时间	60	60	120	120	60	60
实际膜温度	274	272	279	260	276	269
收缩率%	1.7%	2.5%	1.7%	1.4%	1.5%	2.7%
CTE (23-90℃)	34	29	57	47	42	33
CTE (120-150℃)	65	51	146	100	80	61
膜厚度	51	31	51	31	23	15

#### 实施例 5-8 和对比实施例 C-6 至 C-9

[0050] 实施例 5-8 和对比实施例 C-6 至 C-9 说明了热定形温度和时间对于使用顺序拉伸和拉幅方法从 PCT 制造的膜的收缩率和 CTE 的影响。PCT 聚酯的粒料 (I. V. 0.74,  $T_m$  293℃,  $T_g$  94℃) 是在熔融相缩聚过程中通过使用 100 ppm Ti 催化剂(作为钛异丁醇盐)来制备的。将该粒料在 120℃ 下干燥 16 小时, 随后在装有聚酯阻隔型螺杆的 Davis Standard 6.4 cm (2.5 英寸) 挤出机上挤出成 0.460mm (18 密耳) 厚度的片材。该熔融温度和模口温度维持在 300℃。该片被铸塑到三辊式下

堆叠(3-roll down-stack)上,其中辊温度从上到下分别设定在 49°C/57°C/66°C (120°F/135°F/150°F)。然后在工业拉幅机上将膜拉伸和拉幅,其中以表 III 中所示的比率和温度在辊堆叠上轴向拉伸,随后在表 III 中所示的条件下在拉幅机框内的夹子之间横向拉伸。膜立即进入退火区段,后者提供第一热定形处理或轮次。这一退火区段设定在表 III 中所示的热定形区段的设定温度和时间。在退火区段中的实际薄膜温度是通过将指示温度的测量条放置于膜上来获得的。该测量条在一系列的已知温度下改变颜色以指示该膜所经历的最高温度。在实施例 7 和对比实施例 C-8 和 C-9 中,第二热定形处理是通过将膜夹入到铝制框架中,然后插入处于表 III 中所指示的热定形区段的设定温度和时间下的盒式烘箱中。对于这些实施例,将两膜放置于框架中,将热电偶夹在两膜之间以测量实际的薄膜温度。在实施例 8 中,第二热定形处理是在表 III 中所示的热定形区段设定温度和时间下通过让膜再次穿过拉幅机框的退火区段而进行的。所列出的实际薄膜温度是在第一和第二热定形的相结合过程中所达到的最高温度。注意到,设定温度高于实际的薄膜温度并且所列出的热定形时间包括为了将该样品加热到实际的薄膜温度所需要的时间。由于为了使膜升温所需要的时间,所显示的实际薄膜温度将随设定温度和时间两者而变化。将热定形膜在预热到 260°C 的焊剂浴中浸泡 10 秒,所获得的收缩率%示于表 III 中。对比实施例 C-6 至 C-9 显示了低于 260°C 的实际薄膜温度为何没有提供在 260°C 下的足够的收缩率。实施例 5-8 的膜具有可接受的收缩率和 CTE。在表 III 中,MD 拉伸比是指在轴向上拉伸,TD 拉伸比是指在横向上拉伸,温度以 °C 给出,时间以秒给出,n/a 意指不进行第二热定形处理,收缩率%是指在已预热到 260°C 的焊剂浴中浸泡 10 秒之后膜样品收缩的百分比,CTE 值是指 ppm/°C,而膜厚度以微米给出。

表 III

	实施例							
	C-6	C-7	5	6	C-8	C-9	7	8
MD 拉伸比	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MD 温度	91	91	91	91	91	91	91	91
TD 拉伸比	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TD 温度	99	99	99	99	99	99	99	99
第一热定形温度	288	304	304	304	288	288	288	288
第一热定形时间	9	13	35	106	9	9	9	9
第二热定形温度	n/a	n/a	n/a	n/a	270	290	290	299
第二热定形时间	n/a	n/a	n/a	n/a	60	9	60	33
实际的膜温度	200	245	260	267	248	200	275	271
焊剂浴收缩率%	9.9%	4.9%	2.4%	0.9%	5.3%	12.6%	0.9%	1.2%
CTE (23-90C)	24	34	37	31	30	23	33	42
CTE (120-150C)	37	59	72	75	50	44	81	71
膜厚度	75	75	75	75	75	75	75	75

---

[0051] 已具体地参考优选实施方案对本发明进行了详细描述，但是应该理解的是在本发明的精神和范围内能够作各种变化和改进。



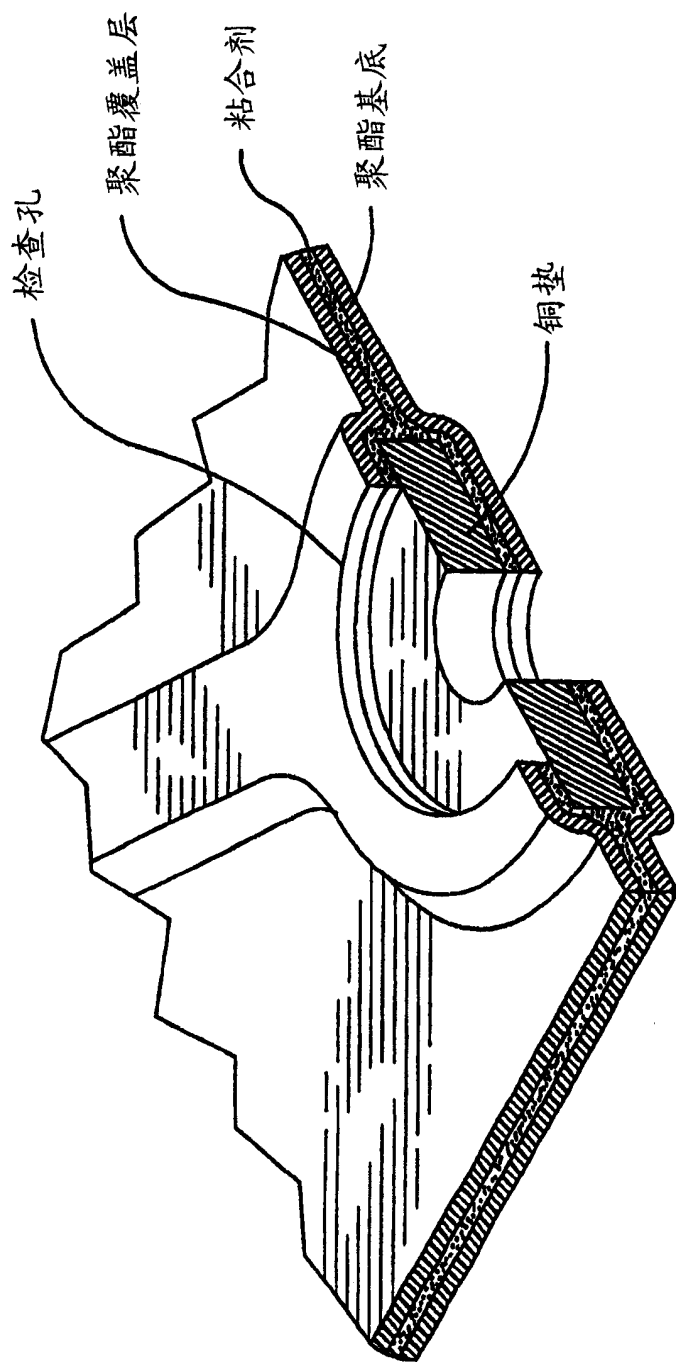


图 1

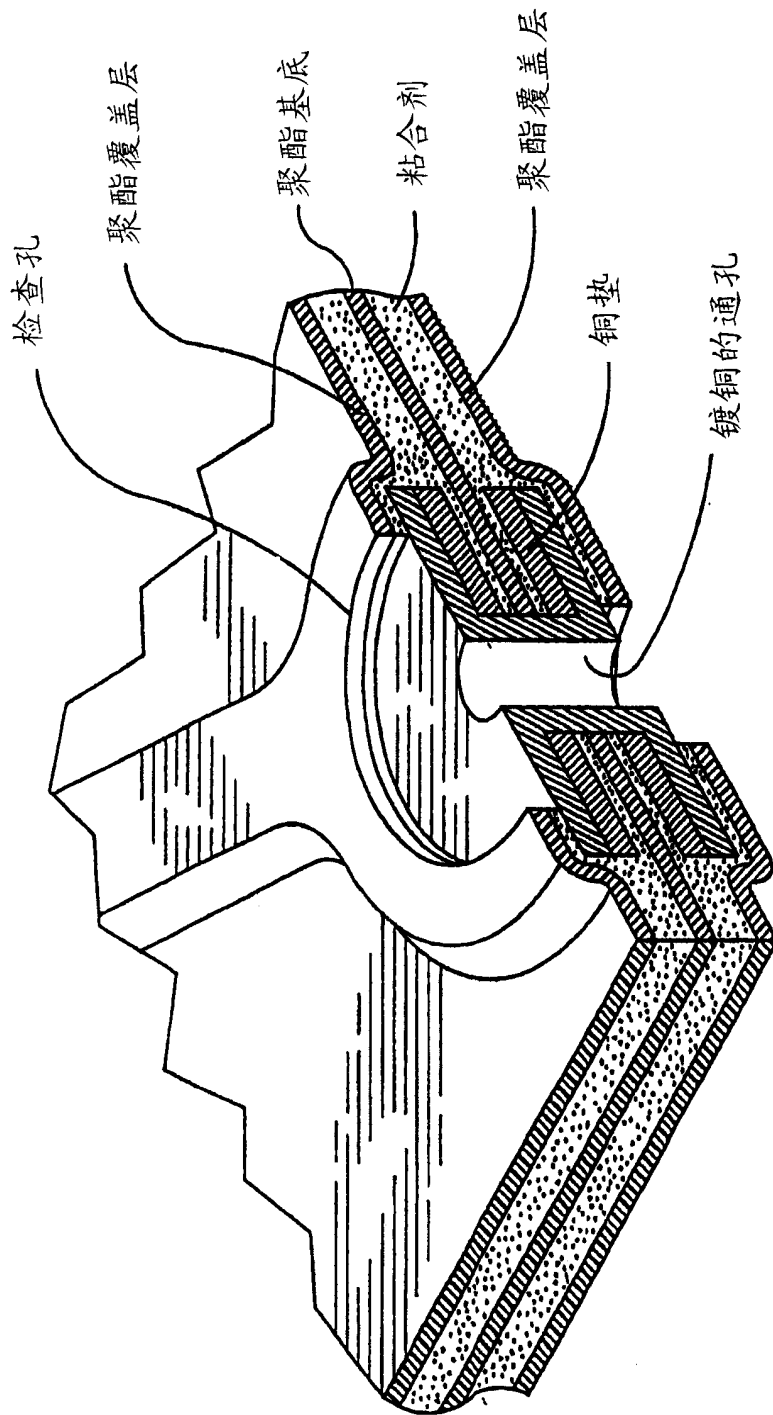


图 2

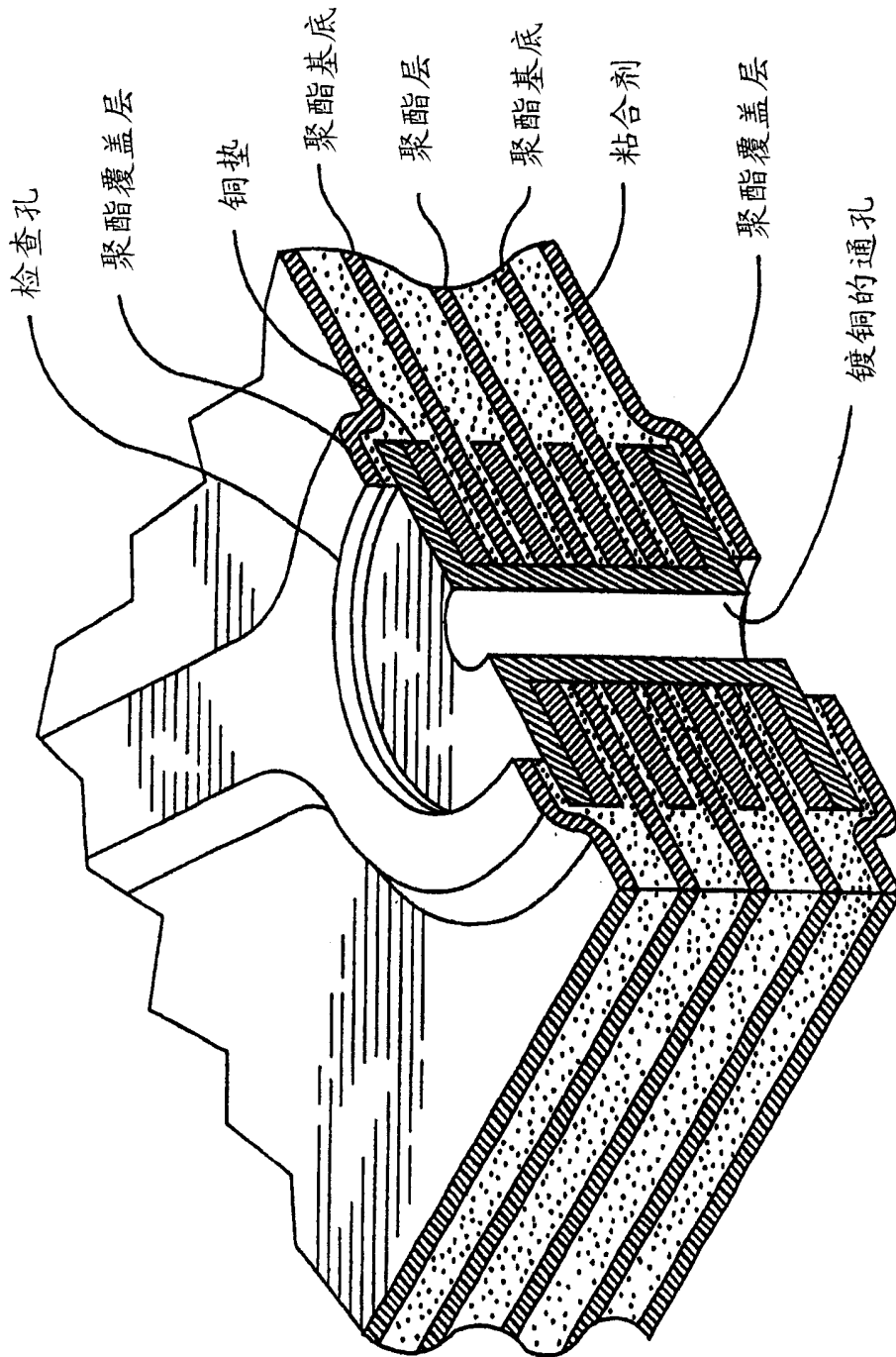


图 3