



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103474126 B

(45) 授权公告日 2015.09.16

(21) 申请号 201310422916.1

CN 1746235 A, 2006.03.15, 全文.

(22) 申请日 2013.09.16

JP 2011-116860 A, 2011.06.16, 全文.

(73) 专利权人 东莞市贝特利新材料有限公司
地址 523145 广东省东莞市麻涌镇漳澎村中
小企业园区一横路1号

审查员 汤文

(72) 发明人 曾建伟 田茂林 李亮 王全

(74) 专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228

代理人 冯智文

(51) Int. Cl.

H01B 1/20(2006.01)

H01B 1/22(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101718953 A, 2010.06.02, 全文.

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

可快速 UV 表面固化的导电浆料及其导电薄膜线路生产方法

(57) 摘要

本发明公开一种可快速 UV 表面固化的导电浆料及其导电薄膜线路生产方法。该导电浆料由以下重量配比 (wt%) 的组分制成: UV 改性树脂 0.5 ~ 10%、韧性聚合树脂 8 ~ 20%、有机溶剂 15 ~ 40%、光敏引发剂 2 ~ 4%、导电颗粒填充剂 45 ~ 65%、增稠剂 0.5 ~ 2%、封闭型异氰酸酯 0.5 ~ 2%, 用该导电浆料生产导电薄膜线路的方法为: 将所述导电浆料经丝网印刷于聚酯薄膜上制成薄膜线路, 再将该薄膜线路通过 UV 光照进行快速表面固化, 最后放入热烘箱加热至完全固化, 即得。本发明导电浆料可经 UV 快速表层固化, 所制导电线路具有较高表面硬度, 耐刮擦性好, 导电性能、附着性和耐弯折性优越。

1. 一种可快速 UV 表面固化的导电浆料,其特征在于由以下重量配比 (wt%) 的组分制成:

UV 改性树脂	0.5~10%
韧性聚合树脂	8~20%
有机溶剂	15~40%
光敏引发剂	2~4%
导电颗粒填充剂	45~65%
增稠剂	0.5~2%
封闭型异氰酸酯	0.5~2%

所述 UV 改性树脂选自经改性后具有双键的环氧树脂、聚酯树脂或聚氨酯树脂;

所述有机溶剂选自沸点范围为 100 ~ 250°C、挥发率小于 0.1 的易挥发性有机溶剂;

所述导电颗粒填充剂选自球状、锥体状或片状的银粉、铜粉、镍粉、金粉或铝粉,颗粒粒径为 0.1 ~ 20 μm ,松装密度为 0.6 ~ 2.0g/ml;

所述韧性聚合树脂选自环氧树脂、聚酯树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚丙烯酸树脂或聚氨酯树脂。

2. 如权利要求 1 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料,其特征在于:所述有机溶剂选自二乙二醇丁醚醋酸酯、异佛尔酮、己二酸二甲酯、丙二酸二甲酯中的至少一种。

3. 如权利要求 1 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料,其特征在于:所述光敏引发剂选自二苯乙醇酮、 α -氨基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、二苯甲酮或米氏酮。

4. 如权利要求 1 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料,其特征在于:所述导电颗粒填充剂选自片状银粉。

5. 如权利要求 1 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料,其特征在于:所述导电颗粒填充剂的颗粒粒径为 0.3 ~ 15 μm ,松装密度为 0.6 ~ 1.6g/ml。

6. 如权利要求 1 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料,其特征在于:所述增稠剂选自羟乙基纤维素、双-三乙醇胺二异丙醇钛酸酯、改性膨润土或气相二氧化硅。

7. 如权利要求 1 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料,其特征在于制备方法为:将所述 UV 改性树脂、韧性聚合树脂、封闭型异氰酸酯、增稠剂、光敏引发剂、有机溶剂按配比混合搅拌均匀分散;再加入所述导电颗粒填充剂,高速搅拌均匀分散成浆体;用三辊机将所得浆体研磨成细度 5 ~ 10 μm ,粘度 18000 ~ 30000mpa·s,即得导电浆料。

8. 用权利要求 1 ~ 7 任一项所述可快速 UV 表面固化的导电浆料生产导电薄膜线路的方法,其特征在于:将所述导电浆料经丝网印刷于聚酯薄膜上制成薄膜线路,再将该薄膜线路通过 UV 光照进行快速表面固化,最后放入热烘箱加热至完全固化。

9. 如权利要求 8 所述生产导电薄膜线路的方法,其特征在于:所述 UV 光照波长为 110 ~ 400nm。

可快速 UV 表面固化的导电浆料及其导电薄膜线路生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及导电浆料,具体涉及一种可利用 UV (紫外光)快速表面固化的导电浆料及用其生产导电线路的方法,属于导电材料复合物技术领域。

背景技术

[0002] 根据导电线路固化后的物质组成来看,可分为无机导电线路和有机-无机复合导电线路两种类型。虽然无机导电线路不含有有机成分,但用于制作无机导电线路图形的导电浆料在固化成型前是含有无机成分的,但由于固化成型是一个高温煅烧过程,最初的有机成分在高温煅烧过程中分解消失,其功能仅是保证煅烧前的导电浆料的可印刷性和线路图形的稳定性,因此,对该类导电电路用有机树脂并没有特定过高的要求,可供选择的树脂范围也较大。由于高温煅烧固化温度通常高于 500℃,无机导电线路用导电浆料仅适用于耐高温的基材,而对于不耐高温的有机树脂基材,则只能选择形成有机-无机复合线路图形的导电浆料,该类导电浆料根据固化方式的不同,又可分为光固化型和热固化型两种。

[0003] 用所述热固化型导电浆料生产的有机-无机复合导电线路图形具有较好的柔韧性和基材附着性。其生产工艺一般为:通过丝网印刷的方式用导电银浆在聚酯薄膜上印制线路图形,再将该聚酯薄膜放入红外加热烘道进行初步表面干燥,然后将干燥的薄膜线路每 10 至 15 片叠放成一堆置于热风烘箱进行热固化,固化温度 100 ~ 150℃,固化时间 30 ~ 60min。申请号 200910023063 的中国专利公开了一种环保型低温固化的导电浆料,该浆料由导电粉,聚酯树脂及其它添加剂和溶剂组成,其固化条件为:温度 130℃,时间 30min,用该导电浆料生产导电线路时必须进行红外加热烘道初步表面干燥,然后送进热风烘箱进行固化。市售日本藤仓公司导电银浆 FA-353N 可以生产具有优秀耐弯折性的低电阻薄膜线路,固化条件为:温度 150℃,时间 > 45min,在热固化之前也必须进行红外加热烘道初步表面干燥。

[0004] 上述红外加热烘道初步表面干燥的目的为了使薄膜线路便于叠放,此时浆料部分有机溶剂得以挥发,但干燥后的线路面硬度较低,耐刮擦性差,在叠放过程中易受损伤,导致产品成品率降低,产品成本增加。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的上述缺陷,本申请人经过研究改进,目的在于提供一种可 UV 快速表面固化的导电浆料,该导电浆料可经 UV 快速表层固化,使得导电线路具有较高表面硬度,耐刮擦性好。

[0006] 本发明导电浆料由以下重量配比(wt%)的组分制成:

[0007]

UV 改性树脂	0.5~10%
韧性聚合树脂	8~20%
有机溶剂	15~40%
光敏引发剂	2~4%
导电颗粒填充剂	45~65%
增稠剂	0.5~2%
封闭型异氰酸酯	0.5~2%

[0008] 所述 UV 改性树脂选自经改性后具有双键的环氧树脂、聚酯树脂或聚氨酯树脂；

[0009] 所述韧性聚合树脂选自玻璃化转化温度为 0 ~ 50℃（优选为 5 ~ 45℃，更优选 10 ~ 40℃）并含具有反应活性官能团的具有优异柔韧性的聚合树脂，所述反应性官能团选自羟基、羧基、环氧基或异氰酸酯基，优选为羟基或环氧基，更优选为羟基。

[0010] 所述有机溶剂选自沸点范围为 100 ~ 250℃（优选为 150 ~ 220℃，更优选为 180 ~ 210℃）、挥发率小于 0.1（优选为 < 0.05，更优选为 < 0.03）的易挥发性有机溶剂，

[0011] 所述导电颗粒填充剂选自球状、锥体状或片状的银粉、铜粉、镍粉、金粉或铝粉，优选为银粉、铜粉或镍粉，更优选为银粉；颗粒粒径为 0.1 ~ 20 μm，优选为 0.3 ~ 15 μm，更优选为 0.5 ~ 6 μm；颗粒松装密度为 0.6 ~ 2.0g/ml，优选为 0.6 ~ 1.6g/ml，更优选为 0.6 ~ 1.2g/ml。

[0012] 其进一步的技术方案为：

[0013] 所述韧性聚合树脂选自环氧树脂、聚酯树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚丙烯酸树脂或聚氨酯树脂。

[0014] 所述有机溶剂选自二乙二醇丁醚醋酸酯、异佛尔酮、己二酸二甲酯、丙二酸二甲酯中的至少一种。

[0015] 所述光敏引发剂选自二苯乙醇酮、α-氨基酮 (Irgacure369)、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯(TPO)或二苯甲酮或米氏酮(MK)，其中优选 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯(TPO)或二苯甲酮，更优选 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯(TPO)。

[0016] 所述导电颗粒填充剂选自片状银粉。

[0017] 所述增稠剂选自羟乙基纤维素、双-三乙醇胺二异丙醇钛酸酯、改性膨润土或气相二氧化硅，其中优选羟乙基纤维素或双-三乙醇胺二异丙醇钛酸酯，更优选双-三乙醇胺二异丙醇钛酸酯。

[0018] 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料制备方法如下：将所述 UV 改性树脂、韧性聚合树脂、封闭型异氰酸酯、增稠剂、光敏引发剂、有机溶剂按配比混合搅拌分散；再加入所述导电颗粒填充剂，高速搅拌分散成浆体；用三辊研磨机将所得浆体研磨成细度 5 ~ 10 μm，粘度 18000 ~ 30000mpa·s，即得导电浆料。

[0019] 所述可快速 UV 表面固化的导电浆料还包括 1 ~ 4wt% 的导电碳黑 BP-2000。

[0020] 本发明的又一目的在于提供一种用上述导电浆料生产导电薄膜线路的方法：将所述导电浆料经丝网印刷于聚酯薄膜上制成薄膜线路，再将该薄膜线路通过 UV 光照进行快速表面固化，最后放入热烘箱加热至完全固化，即得。

[0021] 其进一步的技术方案为：

[0022] 所述 UV 光照波长为 110 ~ 400nm, 优选为 180 ~ 350nm, 更优选为 200 ~ 320nm。

[0023] 本发明的有益效果如下：

[0024] 本发明将经过 UV 改性后具有双键的环氧树脂、聚酯树脂或聚氨酯树脂与韧性聚合树脂以特定配比搭配, 并复配以有效比例的导电颗粒填充剂、封闭型异氰酸酯、有机溶剂、光敏引发剂以及增稠剂制成导电银浆料; 在薄膜导电路路生产工艺中, 该导电浆料首先可通过 UV 光照实现快速表面固化, 不同于常规工艺中的红外加热烘道初步表面干燥(其目的仅是通过溶剂挥发实现干燥), 由于 UV 改性树脂经 UV 光照后, 树脂内双键打开, 产生聚合反应, 使得树脂交联度增高, 结构更为致密, 薄膜线路表层硬度显著提高, 耐刮擦性增强, 能有效避免线路在送入热风烘箱前的触摸和叠放操作造成的损伤, 且最终经加热完全固化的导电路路具有十分优异的导电性能、附着性和耐弯折性; 将本发明导电浆料及相应导电薄膜线路制备工艺应用于工业化生产实践, 可极大提高产品的成品率, 降低产品成本, 具有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0025] 以下通过实施例对本发明作进一步的阐述, 但实施例并不限本发明的保护范围。

[0026] 以下实施例所涉及各原料或试剂均为市售通用产品, 所涉及试验方法如无特殊说明均为本领域常规方法。

[0027] 实施例 1 ~ 实施例 6

[0028] 实施例 1 ~ 实施例 6 导电浆料各组分及重量配比(wt%) 参见表 1。

[0029] 表 1 实施例 1 ~ 实施例 6, 比较例 1 ~ 比较例 2 导电浆料组分及重量配比(wt%)

[0030]

组分	组分类别	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	实施 例6	比较 例1	比较 例2
UV 改性 树脂	UV改性环氧 树脂	3	5	6	5	0	0	0	0
	UV改性聚酯 树脂	0	0	0	0	5	6	0	0
韧性 聚合 树脂	环氧树脂	0	0	0	6	0	0	0	0
	聚酯树脂	9	0	0	0	11	0	15	0
	聚丙烯酸树脂	0	0	10	0	0	0	0	0
	聚氨酯树脂	0	12	0	0	0	15	0	10
有机 溶剂	二乙二醇丁 醚醋酸酯	20	0	0	7	20	15	0	21
	丁二酸二甲 酯	0	25	20	15	6	0	17	0
	异佛尔酮	0	0	6	0	0	5	8	5
片状 银粉 / 粒 径 / 松装 密度	5 μ m/1.0g/ml	63	0	0	0	53.7	0	0	61.3
	4 μ m/1.2g/ml	0	51.5	52	0	0	54.4	57.5	0
	8 μ m/2.0g/ml	0	0	0	61.8	0	0	0	0
光敏 引发 剂	α -氨基酮	0	0	0	2.5	0	0	0	0
	2,4,6-三甲基 苯甲酰基苯 基膦酸乙酯	3	4	0	0	2.5	0	0	0
	二苯乙醇酮	0	0	3.5	0	0	3	0	0

[0031]

增稠剂	双-三乙醇胺 二异丙醇钛 酸酯	1	0	1.5	0	0	0.5	1.5	0
	羟乙基纤维 素	0	1	0	0	0	0	0	1.2
	气相二氧化 硅	0	0	0	1.5	0	0	0	0
	改性膨润土	0	0	0	0	1	0	0	0
封闭性异氰酸酯		1	1.5	1	1.2	0.8	1.1	1	1.5
测试结果	电阻	优	良	良	优	中	良	优	优
	耐弯折	14次	15次	12次	8次	8次	10次	11次	14次
	附着力	优	优	优	良	中	良	良	良
	初步干燥硬 度	4H	3H	3H	4H	2H	2H	4B	5B
	初步干燥耐 刮性	优	优	优	优	良	良	差	差

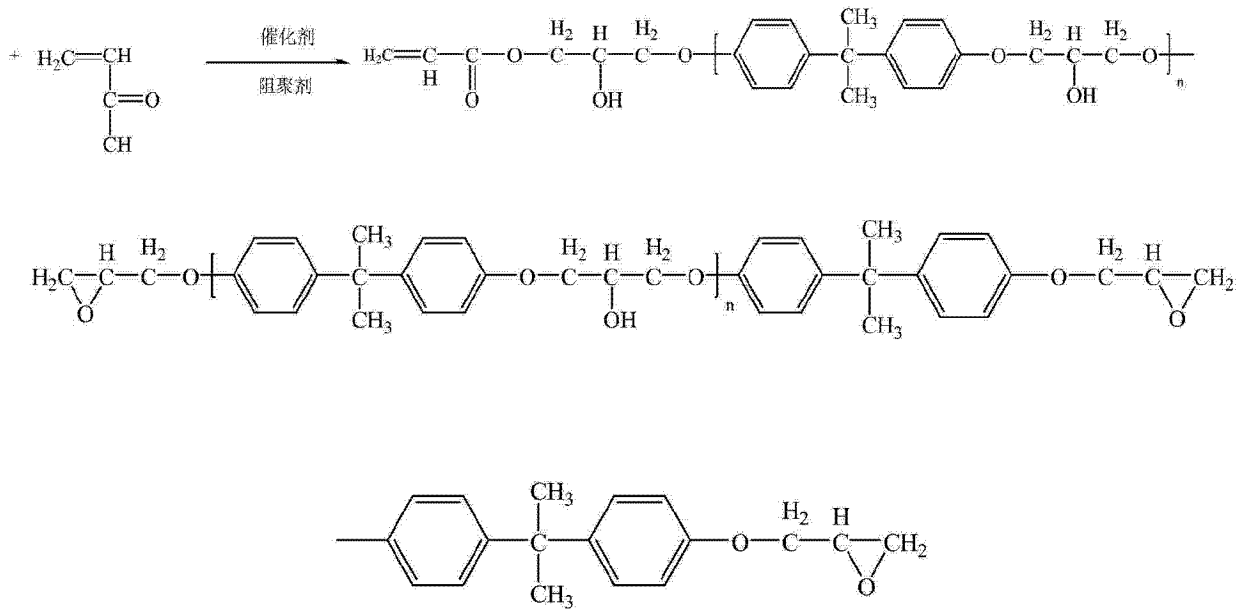
[0032] 实施例 1 ~ 实施例 6 导电浆料制备步骤如下：

[0033] 步骤一：树脂改性

[0034] 1. 环氧树脂改性：

[0035] 反应原理如下：

[0036]



[0037] 将甲基丙烯酸甲酯与N,N-二甲基苯胺混合,然后滴加到双份A型环氧树脂与对叔丁基邻苯二酚的混合物中,反应温度为90℃,反应时间为5h,反应完毕后冷却至室温(20~25℃),在500目网布上过滤杂质,保持24h,备用。

[0038] 2. 聚酯树脂改性

[0039] 将特定的丙烯酸单体与催化剂混合,然后滴加到高分子聚酯树脂与阻聚剂的混合物中,在适当的搅拌速度下进行反应,反应温度95℃,反应时间3~5h,反应完毕后取出冷却至室温(20~25℃),保持24h后,备用。

[0040] 步骤二:载体的配制

[0041] 将步骤一所得UV改性环氧树脂或UV改性聚酯树脂、韧性聚合树脂、封闭型异氰酸酯、增稠剂、光敏引发剂、有机溶剂按配比混合搅拌分散,搅拌速度300r/min。

[0042] 步骤三:银浆配制

[0043] 将片状银粉、导电碳黑BP-2000(1~4wt%)加入步骤二所得载体,在高速分散机中分散均匀,转速500r/min。

[0044] 步骤四:银浆料的配制

[0045] 用三辊机将步骤三所得银浆研磨至一定细度和细度,即得。实施例1~实施例6所制银浆料具体细度和粘度参见表2。

[0046] 表2

[0047]

实施例	粘度 /mpa·s	细度 /μm
1	22500	6
2	19800	5
3	26700	7
4	20000	5

5	18900	6
6	19500	8

[0048] 比较例 1 ~ 比较例 2

[0049] 比较例 1 ~ 比较例 2 导电浆料各组分及重量配比(wt%) 参见表 1。

[0050] 比较例 1 ~ 比较例 2 导电浆料制备方法为：

[0051] 将 UV 改性树脂、韧性聚合树脂、封闭性异氰酸酯、增稠剂、光敏引发剂、有机溶剂按一定比例混合搅拌分散, 然后再加入片状银粉, 高速搅拌分散制成浆体, 转速为 500r/min, 用三辊研磨机将上述浆体研磨, 得到细度达到 7 μm , 粘度为 30000 $\text{mpa} \cdot \text{s}$ 的导电银浆料。

[0052] 导电薄膜线路的印制及线路性能测试

[0053] 1. 线路印制: 将上述导电浆料用丝网印刷的方法印制在聚酯薄膜上制成薄膜线路, 将薄膜线路通过 UV 光照进行初步干燥, 检测初步干燥银线的表面耐刮性及硬度, 然后再每 10 片叠放成一堆置于鼓风烘箱内进行完全固化, 测试线路的弯折、阻抗、硬度、附着力等性能。

[0054] 为了方便测试, 线路设计成线长为 100mm、线宽为 6mm, 线间距为 1mm 的线条, 测试线条为 10 条。导电浆料印刷厚度为 4 ~ 6 μm , UV 初步干燥时间为 40s, UV 光照波长为 220nm, 鼓风烘箱干燥条件为 150 $^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$ 。

[0055] 2. 线路性能测试 - 电阻、弯折、附着力、初步干燥硬度和耐刮性: 电阻使用万用表进行测试; 弯折测试方法: 将测试片进行 180 $^{\circ}$ 对折, 然后在弯折处压一块重为 2Kg 的砝码, 时间为 60s, 正反弯折算一次, 电阻变化超出初始电阻的 3 倍判定不合格; 使用 3M600 胶带对银线进行附着力测试; 使用铅笔硬度计进行硬度测试, 耐刮性使用固定测试人员的指甲进行耐指甲刮测试。

[0056] 测试结果参见表 1。

[0057] 由表 1 中实施例 1 ~ 实施例 6, 比较例 1 ~ 比较例 2 的测试数据可知, 通过对特定树脂进行 UV 改性, 并用此树脂与韧性树脂搭配制成导电银浆, 该银浆可通过 UV 实现快速表层固化, 银层的耐刮性及硬度得到了显著提高, 最后再经过鼓风烘箱完全固化, 可得到综合性能优异的导电路路。