



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1835129 B

(45) 授权公告日 2010.04.28

(21) 申请号 200510068575.8

JP 特开 2001-213962 A, 2001.08.07, 全文.

(22) 申请日 2005.03.16

审查员 段满银

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 荻原敏明

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈文青

(51) Int. Cl.

H01B 1/20 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1500108 A, 2004.05.26, 全文.

US 2003/0216505 A1, 2003.11.20, 全文.

CN 1464898 A, 2003.12.31, 全文.

JP 特开平 7-304868 A, 1995.11.21, 全文.

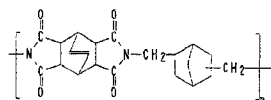
权利要求书 1 页 说明书 4 页

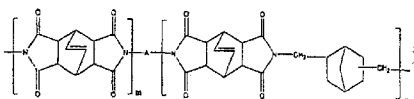
(54) 发明名称

导电性浆状组合物

(57) 摘要

一种导体组合物,包括导电性粉末、可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂和溶剂,其中导电性粉末和有机树脂的比率为 80 : 20 到 99 : 1 而且其中聚酰亚胺树脂包括选自以下的化学

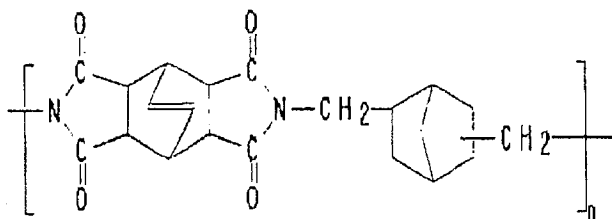
单元:单元 (1)  和单元

(2)  和这些单

元的混合物,并且其中在单元 (2) 中, m 和 n 的摩尔比为 90 : 10 到 10 : 90, A 代表将单元 (2) 的结构连在树脂单元上的二胺化合物。

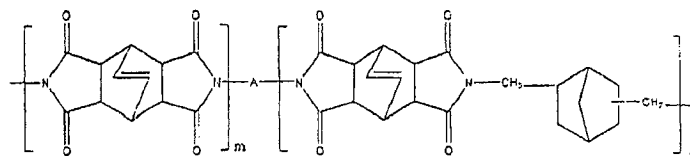
1. 一种导体组合物,包括导电性粉末、可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂和溶剂,其中导电性粉末和聚酰亚胺树脂的重量比率为 80 : 20 到 99 : 1,而且其中聚酰亚胺树脂包括选自以下的化学单元:

单元 (1)



和

单元 (2)



和上述单元的混合物,并且其中在单元 (2) 中, m 和 n 的摩尔比为 90 : 10 到 10 : 90,“A”选自 2,2-二[4-(氨基苯氧基)苯基]丙烷、二氨基硅氧烷化合物和它们的混合物;其中 n 是 10-300, $m+n$ 是 10-300。

2. 根据权利要求 1 的导体组合物,其中所述的溶剂选自酯、酮、环脂肪族溶剂和含氮的溶剂。

3. 根据权利要求 2 的导体组合物,其中所述的酯是乳酸乙酯或乳酸丁酯,所述的酮是环己酮,所述的环脂肪族溶剂是 γ -丁内酯,所述的含氮的溶剂是 N-甲基吡咯烷酮。

导电性浆状组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导体组合物,其用于低温固化 / 干燥,但需要高的耐热性,如塑料板上的电线、电阻 / 电容器 / 感应器的终端,或钽电容器导电涂层材料。

[0002] 发明背景

[0003] 已经通过印刷方法将所谓的“烧结型”导电性浆状制剂涂敷在陶瓷基片上,来制造电路元件包括片状电阻器、片状电容器或片状感应器的外电极。对于柔韧的基片,以有机树脂为基础的聚合物型导电性浆状物已经替代了烧结型浆状物。一般也使用印刷工艺将上述浆状物涂敷在基片上。由于导电性浆状物或组合物合适的粘度对实施印刷工艺是必需的,因此既可以用热固性树脂也可以用热塑性树脂制备以聚合物为基础的浆状物。热固性树脂可以作为具有适合粘度的单体或低聚物用于浆状物涂敷。然后在加热下,聚合物交联或聚合,提供固化浆状物所需要的特性。另一方面,可以使用热塑性树脂,其在涂敷溶剂中软化,并在印刷之后干燥成为坚硬的膜。

[0004] 如果使用有机树脂,热固性树脂如环氧树脂或酚醛树脂可以用于高耐热应用中。对于完全聚合的浆状物通常是需固化以热固性树脂为基础的导电性浆状物所采用的加热。基于低固化温度热固性树脂的导电性浆状物一般要求浆状物本身应存放在冰箱或冷冻箱中,从而在需要的时间之前不会开始固化。可以在室温安全保存的浆状物需要更高的固化温度。如果没有选择合适的保存温度、固化开始温度和基片所耐受的温度,那么在非固化浆状物的应用和在固化浆状物的质量和使用特性上就会出现问題。

[0005] 以聚合物为基础的导电性浆状制剂的第二种选择是使用热塑性树脂如丙烯酸树脂或聚酯树脂。以热塑性树脂为基础的导电性浆状物的使用几乎是和干燥温度没有关系的。原因是热塑性树脂在浆状系统中没有交联或聚合,因为这些树脂已经是长链聚合物并进行了化学聚合。除非要加速溶剂的蒸发,否则不必要加热被印刷的浆状物。因为干燥条件的选择包括低温、用做浆状物的树脂和基片组合物的选择包括更多的可能性,热塑性树脂被广泛应用在制备以聚合物或树脂为基础的导电性浆状组合物上。

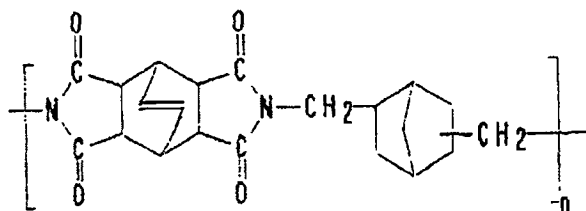
[0006] 另外,以热塑性树脂为基础的导电性聚合物的保存期限比以热固性树脂为基础的导电性浆状物的保存期限长。然而,以热塑性树脂为基础的浆状物的耐热性通常比以热固性树脂为基础的浆状物差。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明是导电性组合物,其包括导电性粉末、可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂和溶剂,其中导电性粉末和有机树脂的比率为 80 : 20 到 99 : 1 而且其中聚酰亚胺树脂包括选自以下的化学单元 :

[0009] 单元 (1)

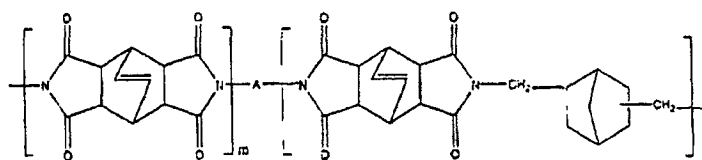
[0010]



[0011] 和

[0012] 单元 (2)

[0013]



[0014] 和上述单元的混合物,并且其中在单元 (2) 中, m 和 n 的摩尔比为 90 : 10 到 10 : 90,“A”代表将单元 (2) 的结构连在树脂单元上的二胺化合物。在本发明的一个实施例中,单元 (2) 中的“A”选自 2,2-二[4-(氨基苯氧基)苯基]丙烷、二氨基硅氧烷化合物和上述二胺的混合物。

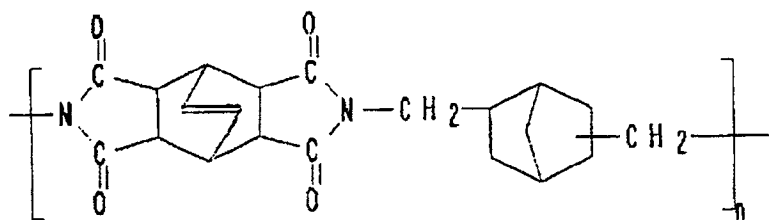
[0015] 发明详述

[0016] 以树脂为基础的导电性浆状物是符合需要的,因为其电阻率几乎和干燥温度没有关系,并且将热塑性树脂的保存期限长和热塑性导电性浆状组合物的耐热性结合起来。本发明的发明人通过按配方制造浆状物已经达到了上述目的,该浆状物含有选定的可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂。可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂作为一类热塑性塑料在本领域是已知的,该热塑性塑料的特点是具有良好的特性,如在常用有机溶剂中的溶解性和耐热性。通常,在适当的条件下,将辛烷四羧酸酐和二胺以合适的比率聚合制备上述树脂。日本公开专利 (Kokai)07-304868 中描述了用双环 [2.2.2.] 辛烷四羧酸酐的立体异构体制备的聚酰亚胺和其制备方法。

[0017] 用于本发明组合物中的聚酰亚胺树脂可以通过以下方法制备,如首先在相对低温下合成聚酰胺酸,接着在升高温度下通过将双环 [2.2.2.] 辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸酐和合适的有机溶剂如 DMF 或甲苯在反应器中进行聚酰亚胺化,并加热混合物到 60-120°C。然后将 2,5-双(氨基甲基)双环 [2.2.1] 庚烷或 2,6-双(氨基甲基)双环 [2.2.1] 庚烷单独或混合逐滴加入到反应器中,并在 120-160°C 下反应 10 到 120 分钟。为了得到聚酰亚胺,混合物在 160-200°C 下反应 1 到 10 个小时。反应之后,在空气中冷却反应物,并将反应混合物转移到充满丙酮的容器中。分离丙酮溶液中的固体并干燥。该固体是聚酰亚胺。

[0018] 可以用于本发明的聚酰亚胺树脂一般是通过上述制备方法制备的,并具有以下分子式的一般重复结构单元:

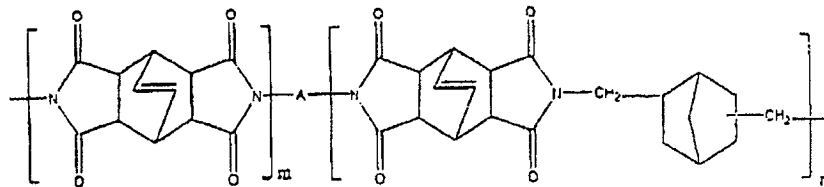
[0019]



[0020] 其中 n 为 $n = 10-300$, 优选 $n = 10-150$ 重复, 但不限于这个范围。

[0021] 第二种尤其有用的聚酰亚胺树脂可以通过双环 [2.2.2.] 辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸酐、2,2-二[4-(氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,5(2.6)-双(氨基甲基)-双环[2.2.1]庚烷和/或双(3-氨基丙基)聚(二甲基硅氧烷)制备:

[0022]



[0023] 其中 m 和 n 的摩尔比为从 90 : 10 到 10 : 90, A 是将两个结构化学连接形成聚酰亚胺单元的二胺化合物, 并且 $m+n$ 的和为 10 到 300, 优选 10-150。

[0024] 用于导电性浆状物的导电性粉末是贵金属粉末如银、金、铂, 碱金属粉末如铜、镍、锡, 类似合金焊锡的粉末, 石墨和贵金属镀层和合金粉末。

[0025] 可以用一种金属为基础的粉末或几种上述类型的导电性粉末的混合物做为导电性粉末。导电性粉末和聚酰亚胺树脂的重量比率应大于 80 : 20。如果导电性粉末的比率小于 80wt%, 将会严重的限制或缺乏干燥膜上的导电性。

[0026] 浆状物中所使用的有机溶剂可以是任何可以溶解聚酰亚胺树脂的溶剂。有用的溶剂的例子包括酯如乳酸乙酯或乳酸丁酯、酮如环己酮、环脂肪族溶剂如 γ -丁内酯或含氮的溶剂如 N-甲基吡咯烷酮。

[0027] 可以用公知的方法制备本发明以有机聚酰亚胺为基础的导电性浆状物, 如辗压或动力搅拌。

[0028] 通过以下例子说明本发明, 但该例子并不旨在限制本发明的范围。

[0029] 可以通过例如 Maruzen Petrochemical 如 P1-100 或 P1-117 得到本发明可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂的例子。

[0030] 实施例 1

[0031] 将 20 份本发明的可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂溶解在 80 份乳酸丁酯中, 得到聚酰亚胺溶液。该聚酰亚胺树脂由 Maruzen Petrochemical 提供, 名称为 P1-117。然后用辗压法将 71 份薄片形银粉末 (平均粒度: $3 \mu\text{m}$) 和 29 份上述的聚酰亚胺溶液混合均匀, 得到在 25°C 粘度为 29Pa. S 的导电性浆状物。

[0032] 使用上述浆状物将导电路路施加到玻璃基片上, 分别在 100°C 、 130°C 和 160°C 干燥 30 分钟。每个干燥温度测量的电阻率如下所示:

[0033] 干燥温度下 30 分钟 电阻率

[0034]

100°C	$2.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$
130°C	$2.1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$
160°C	$2.1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$

[0035] 在 160°C 干燥 60 分钟, 浆状物的电阻率是 $2.3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$, 再在 260°C 下加热 10 分

钟,浆状物的电阻率是 $1.6 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ (Δ 电阻率 = 70%)。干燥浆状物在 260°C 下加热 10 分钟后 / 前的重量损失为 0.65%。260°C 下加热 10 分钟后,干燥浆状物在玻璃基片上的断面线 / 皮层剥离粘着力是 100/100,没有观察到失败。

[0036] 比较例 1

[0037] 将 15 份聚甲基丙烯酸酯树脂 (如 Elvacite 提供的丙烯酸树脂 #2041) 溶解在 85 份的丙二醇甲基乙醚乙酸酯中,得到丙烯酸树脂溶液。然后用辗压法将 57 份实施例 1 中所用的薄片形银粉末和 43 份丙烯酸树脂溶液混合均匀。得到在 25°C 粘度为 20Pa. S 的导电性浆状物。

[0038] 和实施例 1 一样,使用上述浆状物将导电路径施加在玻璃基片上,在 160°C 干燥 60 分钟。干燥浆状物的电阻率是 $1.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 。再在 260°C 下加热 10 分钟,干燥浆状物的电阻率是 $0.8 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ (Δ 电阻率 = 53%)。干燥浆状物在 260°C 下加热 10 分钟后 / 前的重量损失为 10%。这表明在 260°C 下加热时几乎除去了全部的树脂。结果,再在 260°C 下加热 10 分钟后,干燥浆状物的断面线 / 皮层剥离粘着力是 0/100,干燥膜完全破裂。

[0039] 从实施例和它的比较例可以看出,本发明的导体组合物提供几乎相同的电阻率,而与干燥的温度没有关系。260°C 下加热之后,热攻击没有破坏干燥浆状物。而另一方面,以丙烯酸树脂,一种典型的“热塑性”树脂为基础的导电性浆状物被高温加热所攻击和破坏。