(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 19 697 T9** 2005.02.03

(12) # Berichtigung der Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 871 573 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 19 697.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/18679**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 941 428.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/20696**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.11.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **12.06.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.10.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **06.03.2002**
(15) Korrekturinformation:
Berichtigung in Absatz 1-22 der Beschreibung und in Anspruch 1-6
(48) Veröffentlichungstag der Berichtigung: **03.02.2005**

(51) Int Cl.[7]: **B41M 5/38**
B41M 5/34, B41M 7/00, C09D 11/10

(30) Unionspriorität:
568253 **06.12.1995** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, DE, FR, GB, IE, IT

(73) Patentinhaber:
Markem Corp., Keene, N.H., US

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(72) Erfinder:
MENEGHINI, A., Frank, Keene, US; DEEKEN, S., John, Sullivan, US; DRAKE, J., John, Keene, US

(54) Bezeichnung: **ÜBERTRAGUNGSDRUCKMATERIAL**

Die oben angegebenen bibliographischen Daten entsprechen dem aktuellen Stand zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Berichtigung.

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Beim Laser-induzierten Übertragungsdruck bewirkt die Bestrahlung eines tintentragenden Trägers mit Laserlicht, daß die Tinte vom Träger auf eine Oberfläche übertragen wird, z.B. die Oberfläche einer mikroelektronischen Vorrichtung, Audiokassette, Computerdiskette oder Spritzenkörpers. Durch Manipulieren der Abtastparameter des Laserstrahls kann die Tinte in einem programmierten Muster abgeschieden werden.

[0002] Das Übertragungsdruckmaterial schließt einen Träger ein, auf den die aushärtbare Laserübertragbare Tinte aufgebracht wird, die eine oder mehrere Schichten aufweist.

[0003] Ein Druckverfahren, das ein solches Übertragungsmaterial einsetzt, ist in WO 95/13195 beschrieben. Das Übertragungsmaterial ist in der Lage, Laserenergie in Wärme umzuwandeln. Die Tinte schließt (a) wenigstens einen farbgebenden Stoff; (b) wenigstens einen Polymerisationsinitiator; und (c) wenigstens ein aushärtbares Präpolymer ein. Mit "farbgebendem Stoff" ist jeder Zusatzstoff gemeint, der der Tinte Farbe verleiht, einschließlich den Farben Schwarz und Weiß. Farbgebende Stoffe schließen sowohl Farbstoffe als auch Pigmente sowie metallisierte Beschichtungen ein. Mit "Präpolymer" ist jede Spezies gemeint, die im Anschluß an entweder thermische oder photochemische Initiation polymerisiert werden kann, um ein Polymer zu bilden.

[0004] Die Tinte geht, bei bekannten Druckverfahren, in einem Schritt bei Anwendung von Laserenergie auf eine interessierende Oberfläche über und härtet aus. In einem Beispiel ist wenigstens einer der Polymerisationsinitiatoren ein thermischer Polymerisationsinitiator und wenigstens eines der Präpolymere ist thermisch aushärtbar. In einem weiteren Beispiel ist wenigstens einer der Polymerisationsinitiatoren ein Photoinitiator und wenigstens eines der Präpolymere ist photochemisch aushärtbar.

[0005] Ein Beispiel eines bevorzugten Präpolymers ist ein Epoxy-funktionalisiertes Präpolymer. Ein zweites Beispiel ist ein Epoxy-funktionalisiertes Präpolymer, kombiniert mit einem Vinylether-funktionalisierten Präpolymer. Ein drittes Beispiel ist ein Epoxy-funktionalisiertes Präpolymer, kombiniert mit einem Acrylat-funktionalisierten Präpolymer. Ein viertes Beispiel schließt die Acrylat-funktionalisierten Präpolymere selbst ein. Ein fünftes Beispiel ist ein mit blockiertem Isocyanat-funktionalisiertes Präpolymer und ein sechstes Beispiel ist ein Gemisch eines Vinylether-funktionalisierten Präpolymers und eines Maleat- oder Maleimid- funktionalisierten Präpolymers.

[0006] Wenigstens eine der Tintenschichten kann ein aushärtbarer Klebefilm sein, der einen Polymerisationsinitiator und ein aushärtbares Präpolymer einschließt. Der Klebefilm wird in Kombination mit einer Farbfilmschicht verwendet. In einem Beispiel ist der Farbfilm nichtaushärtbar und schließt einen farbgebenden Stoff und ein thermoplastisches filmbildendes Harz ein. In einem anderen Beispiel ist der Farbfilm aushärtbar und schließt einen farbgebenden Stoff, einen Polymerisationsinitiator und ein aushärtbares Präpolymer ein. Im Fall aushärtbarer Farbfilme, die mit aushärtbaren Klebefilmen verwendet werden, können die Polymerisationsinitiatoren und Präpolymere, die in den entsprechenden Schichten anzutreffen sind, dieselben sein oder unterschiedlich voneinander.

[0007] In einem Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren gemäß Anspruch 1 dar.

[0008] Das Verfahren kann Übertragungsdruckmaterialien verwenden, die die oben beschriebenen Merkmale aufweisen, wobei die Aushärtung in einem separaten Schritt im Anschluß an die Übertragung bewirkt wird.

[0009] Mehrfachtintenübertragungen von unterschiedlichen gefärbten Übertragungsmaterialien kann vor dem Aushärtungsschritt auftreten. Ein einziger Aushärtungsschritt kann dann ein einziges mehrfarbiges (z.B. schwarz und weiß oder braun und weiß) Bild schaffen.

[0010] Die Erfindung verwendet Übertragungsdruckmaterialien, die aushärtbare Tinten umfassen, die gut an der Oberfläche anhaften, auf der sie im Anschluß an die Laserbestrahlung abgeschieden sind. Die Tinten gehen sauber von dem sie haltenden Träger über und härten schnell aus. Es ist nicht erforderlich, ein separates selbst-oxidierendes Material, wie etwa Nitrocellulose, hinzuzufügen, um die Übertragung zu bewirken. Zusätzlich erweitert die Möglichkeit, nicht-aushärtbare Schichten (z.B. nicht-aushärtbare Farbfilme) in Kombination mit aushärtbaren Schichten (z.B. aushärtbaren Klebefilmen) zu verwenden, die Typen von Materialien, die für die Tinten verwendet werden können, was es ermöglicht, die Eigenschaften der Tinten je nach Erfordernis für eine bestimmte Anwendung einzustellen.

[0011] Die Erfindung verwendet ein Übertragungsdruckmaterial, das Laserenergie in Wärme umwandeln

kann, bei dem eine aushärtbare Laser-übertragbare Tinte mit einer oder mehreren Schichten auf einem Träger abgeschieden ist. Der Träger muß ausreichend niedrige Oberflächenenergie besitzen, um die Übertragung der Tinte zu ermöglichen. Er darf bei Laserbestrahlung auch nicht schmelzen oder sich in anderer Weise verformen. Beispiele für geeignete Träger schließen flexible Kunststoffolien, wie etwa Polyethylen, Polypropylen und Polyester, ein.

[0012] Das Übertragungsmaterial kann Laserenergie in Wärme umwandeln, um Übertragung der Tinte vom Träger auf die interessierende Oberfläche zu fördern. Zu diesem Zweck werden ein oder mehrere Wärmeumwandler in den Träger, die Tinte oder beide einbezogen. Die Wärmeumwandler können separate Zusatzstoffe sein oder können Teil des Präpolymers sein.

[0013] Im Falle separat zugegebener Umwandler, die in der Tinte eingeschlossen sind, reicht die Menge an Umwandler von etwa 0,25 bis etwa 30 Gew.-% (bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Tinte). Der bestimmte Umwandler wird auf der Basis der für die Bestrahlung verwendeten besonderen Laserenergie ausgewählt. Im Falle von CO_2-Lasern sind die bevorzugten Umwandler Ruß, Polyethylenglykol (z.B. PEG 3000, kommerziell erhältlich von Union Carbide), Talk (Nytal 400, kommerziell erhältlich von R.T. Vanderbilt) und PPZ, ein Phosphotriazin, das kommerziell erhältlich ist von Idemitsu Petrochemicals Co., Ltd.; PPZ kann auch als ein Präpolymer dienen. Im Falle von Nd:YAG-Lasern sind die bevorzugten Umwandler IR99, IRA 980 und IR165, die alle geschützte Farbstoffe sind, die kommerziell erhältlich sind von Glendale Protective Technologies, IR-Farbstoff 14,617 (ein geschützter Farbstoff, kommerziell erhältlich von Eastman Kodak) und Projet 900NP (ein geschützter Farbstoff, kommerziell erhältlich von ICI). Im Falle von Diodenlasern sind die bevorzugten Umwandler IR-Farbstoff 14,617 und IRA 980.

[0014] Die Tinten können eine oder mehrere Schichten besitzen, wobei bestimmte Inhaltsstoffe (z.B. Präpolymer, Polymerisationsinitiator, etc.) in jeder der Schichten vorliegen können. Ein Tintenbeispiel ist eine einschichtige Tinte (hier als eine "one-pass"-Beschichtung bezeichnet) mit einem aushärtbaren Farbfilm, der, in einer einzigen Schicht, ein aushärtbares Präpolymer, einen Polymerisationsinitiator und einen farbgebenden Stoff einschließt. Ein anderes Beispiel ist eine zweischichtige Tinte (hier als eine "two-pass"-Beschichtung bezeichnet) mit einem Farbfilm (der aushärtbar oder nicht-aushärtbar sein kann) in Kombination mit einem darüber liegenden aushärtbaren Klebefilm, der ein aushärtbares Präpolymer und einen Polymerisationsinitiator einschließt.

[0015] Weil die Tinten aushärtbar sind, wird die Adhäsion bei Übertragung auf eine interessierende Oberfläche verbessert. Der Vorteil des Klebefilms (der mit dem Farbfilm bei Laserbestrahlung übertragen wird) ist, daß die Adhäsion weiter erhöht wird, wodurch es möglich gemacht wird, selbst einen nicht-aushärtbaren Farbfilm zu verwenden.

[0016] Die Tinten enthalten ein oder mehrere aushärtbare Präpolymere, wobei die Gesamtmenge an aushärtbarem Präpolymer von 25 bis 95 Gew.-% (bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Tinte) reicht. Aushärtbare Präpolymere, die in der Erfindung brauchbar sind, besitzen zwei oder mehr funktionelle Gruppen, die für Vernetzung zur Verfügung stehen, die im Anschluß an die Laserbestrahlung in einem separaten thermischen oder photochemischen Aushärtungsschritt auftritt.

[0017] Eine Klasse von geeigneten aushärtbaren Präpolymeren schließt Epoxy-funktionalisierte Präpolymere, wie etwa Bisphenol-A-diglycidylether (kommerziell erhältlich von Shell Oil unter der Bezeichnung Epon 1001), und Epoxy-funktionalisierte Novolac-Harze (z.B. Epon 164, kommerziell erhältlich von Shell Oil) ein. Niedermolekulare Epoxide, wie etwa UVR6110 (ein flüssiges Diepoxid, kommerziell erhältlich von Union Carbide), können ebenso zugegeben werden.

[0018] Eine zweite Klasse von geeigneten aushärtbaren Präpolymeren schließen diese Epoxy-funktionalisierten Präpolymere in Kombination mit einem oder mehreren Vinylether-funktionalisierten Präpolymeren ein, die zusammen mit den Epoxy-funktionalisierten Präpolymeren aushärten. Beispiele für geeignete Vinylether-funktionalisierte Präpolymere schließen Bisphenol-A-divinylether-Addukt; 2,4-Toluoldiisocyanat/Hydroxybutylvinylether-Addukt; Cyclohexyldivinylether, kommerziell erhältlich von GAF oder ISI Products; Vinylethylether, Vinylisobutylether, Vinyloctadecylether, Polyethylenglykoldivinylether, Polytetrahydrofuran/350/Divinylether und Trimethylolpropantrivinylether, die alle von BASF kommerziell erhältlich sind; Rapi/cure-Divinylether/3, Rapi/cure-Cyclohexylvinylether, Rapi/cure-PEPC und Rapi/cure-Hydroxybutylvinylether, die alle von ISP erhältlich sind; und Vectomers 2010, 2031, 2032, 4010, 4020 und 4030, die kommerziell alle von Allied-Signal erhältlich sind, ein.

[0019] Eine dritte Klasse von geeigneten aushärtbaren Präpolymeren schließt die oben beschriebenen Epoxy-funktionalisierten Präpolymere in Kombination mit einem oder mehreren Acrylat-funktionalisierten Präpolymeren ein. Beispiele für Acrylat-funktionalisierte Präpolymere schließen RDX 29522 und Ebecryl 639 (die beide von Radcure kommerziell erhältlich sind); Sartomer 351 (kommerziell erhältlich von Sartomer); und NR440 (kommerziell erhältlich von Zeneca Resins) ein.

[0020] Eine vierte Klasse von geeigneten aushärtbaren Präpolymeren schließt die Acrylat-funktionalisierten Präpolymere selbst ohne die Epoxy-funktionalisierten Präpolymere ein.

[0021] Eine fünfte Klasse von geeigneten aushärtbaren Präpolymeren schließt blockierte Isocyanat-funktionalisierte Präpolymere ein. Beispiele schließen B1299 (kommerziell erhältlich von Huls) und BL4165A (kommerziell erhältlich von Miles) ein.

[0022] Eine sechste Klasse, von geeigneten aushärtbaren Präpolymeren schließt die oben beschriebenen Vinylether-funktionalisierten Präpolymere in Kombination von Maleat- oder Maleimid-funktionalisierten Präpolymeren ein. Beispiele für Maleat-funktionalisierte Präpolymere schließen 89–8902 (kommerziell erhältlich von Cargil Products); und Astrocure 78HV und Astrocure 78LV (die beide von Zircon kommerziell erhältlich sind) ein. Beispiele für Maleimid-funktionalisierte Präpolymere schließen BMI/S/M/20/TDA (erhältlich von Mitsui Toatsu Chemical, Inc.) ein.

[0023] Eine oder mehrere nicht-aushärtbare Schichten können in Kombination mit aushärtbaren Schichten verwendet werden. Zum Beispiel kann ein nicht-aushärtbarer Farbfilm mit einem darüber liegenden aushärtbaren Klebefilm kombiniert werden. Geeignete nicht-aushärtbare Harze sind thermoplastische filmbildende Harze. Beispiele schließen Acrylharze, wie etwa Rhoplex B85 (eine Acryldispersion, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas) und Amsco 3011 (eine Acryldispersion, erhältlich von Rohm & Haas); Urethanharze, wie etwa QW-16 (eine als ein Filmbildner brauchbare Urethandispersion, die kommerziell erhältlich ist von K.J. Quinn); Phenoxyharze, wie etwa PKHW 35 (kommerziell erhältlich von Union Carbide); und Kombinationen derselben ein. Die Menge an nicht-aushärtbarem Präpolymer in der Tinte reicht von etwa 15 bis etwa 35 Gew.-% (bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Tinte).

[0024] Die Tinten enthalten auch einen Polymerisationsinitiator in einer Menge, die von etwa 0,1 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Tinte) reicht. Der Initiator (der typischerweise ein freier Radikalinitiator oder kationischer Initiator ist) kann ein photochemischer Initiator oder ein thermischer Initiator sein; in einigen Fällen kann derselbe Initiator sowohl als ein thermischer als auch als ein photochemischer Initiator wirken. Im Falle mehrschichtiger Tinten, die mehrere aushärtbare Schichten enthalten, können Schichten, die photochemische Initiatoren enthalten, mit Schichten kombiniert werden, die thermische Initiatoren enthalten. Zusätzlich können einige Initiatoren in Verbindung mit Beschleunigern verwendet werden, wie etwa Benzpinakol, Kupfer(II)-Salzen (z.B. Kupferbenzoat) und Hexaphenylethan.

[0025] Im Falle thermischer Initiatoren muß der Initiator gute Stabilität bei Umgebungstemperatur zeigen, um vorzeitige Aushärtung des Präpolymers zu verhindern. Zusätzlich muß die Initiationstemperatur innerhalb des durch Laserbestrahlung erreichbaren Bereiches liegen. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren für kationische Initiation schließen Arylsulfoniumsalze (z.B. die in WO 90/11303 beschriebenen Salze); Aryliodoniumsalze (z.B. UVE 9310 und U 479, die beide kommerziell von General Electric erhältlich sind); und Ammoniumsalze (z.B. FC520, kommerziell erhältlich von 3M) ein. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren für freie Radikalinitiation schließen die Klasse von Verbindungen ein, die zu Peroxy-Radikalen führen, z.B. Hydroperoxide, Peroxyester und Peroxyketale; repräsentative Verbindungen sind kommerziell erhältlich von Elf-Atochem. Ebenfalls geeignet für freie Radikalinitiation sind Azo-Polymerisationsinitiatoren, kommerziell erhältlich von Wako.

[0026] Im Falle photochemischer Initiatoren muß der Initiator auch gute Stabilität bei Umgebungstemperatur zeigen, um vorzeitige Aushärtung des Präpolymers zu verhindern. Zusätzlich muß er Absorptionsmaxima in Bereichen des elektromagnetischen Spektrums zeigen, die unterschiedlich von den Regionen sind, in denen der farbgebende Stoff Absorptionsmaxima zeigt. Beispiele für geeignete photochemische Initiatoren für kationische Initiation schließen Arylsulfoniumsalze (z.B. UVI 6974, kommerziell erhältlich von Union Carbide) und Aryliodoniumsalze (z.B. UVE 9310 und U 479, die beide von General Electric kommerziell erhältlich sind) ein. Ein weiteres Beispiel eines geeigneten Initiators für kationische Initiation ist Hydroxynaphthylimidsulfonatester. Beispiele für geeignete photochemische Initiatoren für freie Radikalinitiation schließen CPTX und ITX (beide kommerziell erhältlich von Ciba-Geigy) die jeweils mit Methyldiethanolamin (kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Co.) kombiniert sind; Lucerin TPO (kommerziell erhältlich von BASF), kombiniert mit Methyldietha-

nolamin; Darcure 4265 (kommerziell erhältlich von Ciba-Geigy) und Irgacure 369, kombiniert mit ITX, ein.

[0027] Die Tinte enthält einen oder mehrere farbgebende Stoffe, die Farbstoffe, Pigmente oder metallisierte Beschichtungen (z.B. eine aluminierte Beschichtung) sein können. Im Falle von Farbstoffen und Pigmenten liegt der farbgebende Stoff in einer Menge vor, die von etwa 35 bis 85 Gew.-% (bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Tinte) reicht. Der bestimmte farbgebende Stoff wird auf der Basis der auf der endgültigen bedruckten Oberfläche gewünschten Farbe ausgewählt. Beispiele für geeignete farbgebende Stoffe schließen Pigmente, wie etwa Talk, TiO_2 (weiß), Phthalogrün (GT-674-D), Chromgrünoxid (6099), Ultramarinblau (RS-9), Schwarzoxid (BK-5099D), Kroma-Rot (7097) und Novaperm-Gelb (HR-70), und Farbstoffe, wie etwa Dynonicidin (2915) und Dianell-Orange, sowie die vorgenannten metallisierten Beschichtungen ein.

[0028] Im Falle von Tinten, die durch Licht aushärtbare Präpolymere enthalten, kann ein Sensibilisator in einer Menge zugegeben werden, die von etwa 0,5 bis 8 Gew.-% (bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Tinte) reicht, um die Bestrahlungswellenlänge für Photoinitiation in den sichtbaren Bereich zu erstrecken. Solche Sensibilisatoren sind z.B. nützlich, wenn die Formulierung große Mengen an TiO_2-Pigment enthält, das Licht unterhalb von 400 nm absorbiert und somit mit dem Initiator konkurriert. Beispiele für geeignete Sensibilisatoren, die alle kommerziell von Aldrich Chemical Co. erhältlich sind, schließen Perylen, Rubren, Phenothiazin, Anthracen-Derivate und Thioxanthone sowie Lucerin TPO (kommerziell erhältlich von BASF) ein.

[0029] Andere Inhaltsstoffe, die zu den Tinten zugegeben werden können, um die Auftragbarkeit, Druckbarkeit, Druckqualität und Haltbarkeit der Tinten zu verbessern, schließen verschiedene Tenside, Dispergiermittel und Polymerdispersionen ein. Die Menge jeden Inhaltsstoffs wird auf der Basis der gewünschten Eigenschaften ausgewählt. Beispiele für geeignete Tenside (die anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein können) schließen Triton X-100 (ein Arylethoxylat, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas) und FC 430 (ein fluoraliphatischer polymerer Ester, erhältlich von 3M) ein. Beispiele für geeignete Dispergiermittel schließen Polyacrylatsalze, wie etwa Daxad 30, eine 30 %-ige wäßrige Lösung von Polynatriumacrylat, kommerziell erhältlich von W.R. Grace, ein. Beispiele für geeignete Dispersionen schließen Shamrock 375 und Aquacer 355 ein, die beide Polyethylenwachsdispersionen sind, kommerziell erhältlich von Diamond Shamrock.

[0030] Ein Übertragungsmaterial zur Verwendung im Verfahren der Erfindung wird hergestellt durch Zusammenbringen der Tinteninhaltsstoffe in einem wäßrigen oder organischen Lösungsmittel (wobei wäßrige Lösungsmittel bevorzugt sind) und anschließendes Aufbringen der resultierenden Zusammensetzung auf den Träger. Wenn ein Klebefilm verwendet wird, wird er über dem Farbfilm aufgebracht. Um die Beschichtung zu erleichtern, wird die Gesamttrockenmasse der Tinte so eingestellt, daß sie zwischen 10 und 50 Gew.-% der Tinte liegt. Der beschichtete Träger wird anschließend mit Laserlicht bestrahlt (z.B. mit dem Verfahren, das in der mit übertragenen Anmeldung von Carter et al., U.S.-Serial No. 08/149,285 beschrieben ist, gleichzeitig eingereicht mit dieser Anmeldung, die eine continuation-in-part der mitübertragenen Anmeldung von Enge et al., U.S.-Serial No. 08/149,551 ist, eingereicht am 9. November 1993), um die Tinte vom Träger auf eine gewünschte Oberfläche zu übertragen, z.B. die Oberfläche einer Halbleitervorrichtung.

[0031] Geeignete Laser schließen CO_2-Laser (Bestrahlungswellenlänge entspricht 10,6 µm), Nd:YAG-Laser (Bestrahlungswellenlänge entspricht 1,06 µm) und Diodenlaser (Bestrahlungswellenlänge entspricht z.B. 0,9 µm) ein. Die bestimmten Parameter für Bestrahlungswellenlänge, Energie und Anwendungszeit werden so ausgewählt, daß eine saubere Übertragung sichergestellt ist.

[0032] Mit geeigneten Tinten wird im Anschluß an die Übertragung eine separate thermische oder photochemische Aushärtung bewirkt. Die Aushärtungsbedingungen werden auf der Basis der besonderen Präpolymere und Initiatoren, die in der Formulierung verwendet werden, ausgewählt.

[0033] Die folgenden Beispiele, die angeben, wie Übertragungsmaterial zum Drucken hergestellt werden kann, deren Prinzipien bei der Herstellung von Übertragungsmaterial zur Verwendung in dem Verfahren der Erfindung verwendet werden können.

Beispiel 1

[0034] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Übertragungsmaterials mit thermisch aushärtbarer, kationisch initiierter "one-pass"-Tinte.

[0035] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um eine Laser-übertragbare Tinte zu bilden (alle Menge in Gewichtsprozent):

TiO_2	55,0
Bisphenol-A-DVE-Addukt	13,0
35201[1]	24,8
PEG 3000[2]	5,0
Arylsulfoniumsalz[3]	2,0
Triton X-100[4]	0,2

[1]Wäßrige Dispersion von Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Addukt, früher erhältlich von Rhone-Poulenc.
[2]Polyethylenglykol (M_n = 3000), kommerziell erhältlich von Union Carbide.
[3]Thermischer Initiator aus Arylsulfoniumsalz von der Art, die in WO 90/11303 beschrieben
[4]Tensid, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.

[0036] Wasser wurde zugegeben, um die Gesamttrockenmasse auf 35 Gew.-% einzustellen, woraufhin die resultierende Tinte unter Verwendung eines Mayer-Stabes Nr. 15 auf eine 30,5 µm (1,2 mil) dicke Polypropylen-Trägerfolie aufgebracht wurde. Die beschichtete Oberfläche der Folie wurde anschließend in innigen Kontakt mit der Oberfläche einer ausgeformten Halbleitervorrichtung gebracht. Als nächstes wurde ein CO_2-Laser durch die unbeschichtete Seite der Trägerfolie gerichtet, um die Tinte auf die Oberfläche der Halbleitervorrichtung zu übertragen. Der Laser verweilte auf jedem angesprochenen Pixel für 16 µs. Der Energieausstoß des Lasers am Kontaktpunkt mit der beschichteten Folie betrug 14,5 W. Die Vorrichtung, die das übertragene Bild trug, wurde anschließend für 30 min bei 175°C in einen Gebläseheißluftofen gegeben, um die Tinte auszuhärten. Nach der Aushärtung erwies sich das übertragene Bild als widerstandsfähig gegenüber Behandlung mit 1,1,1-Trichlorethan (3 min Einweichen, 10 Bürstenstriche, 3-facher Zyklus).

Beispiel 2

[0037] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Übertragungsmaterials mit einer kationisch initiierten "two-pass"-Tinte, in der sowohl der Farbfilm als auch der Klebefilm photochemisch aushärtbar sind.

[0038] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen photochemisch aushärtbaren Farbfilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

TiO_2	55,0
2,4-Toluoldiisocyanat/HBVE-Addukt[1]	5,8
QW-16 (Urethan-Dispersion)[2]	2,0
PPZ[3]	5,0
Triton X-100[4]	0,2
UVI 6974[5]	2,0

[1]Hydroxybutyldivinylether-Addukt.
[2]Vorgebildete Urethan-Dispersion, kommerziell erhältlich von K.J. Quinn.
[3]Kommerziell verfügbar von Idemitsu Petrochemicals Co. Ltd.
[4]Tensid, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[5]Triarylsulfoniumsalz-basierter Initiator, kommerziell erhältlich von Union Carbide.

[0039] Wasser wurde zugegeben, um die Gesamttrockenmasse auf 35 Gew.-% einzustellen, woraufhin der resultierende Farbfilm unter Verwendung eines Mayer-Stabes Nr. 13 auf eine 30,5 µm (1,2 mil) dicke Polypropylen-Trägerfolie aufgebracht wurde.

[0040] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen photochemisch aushärtbaren Klebefilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

EPON 1001[1]	89,1
UVI 6110[2]	5,45
FC-430[3]	2,47
UVI 6974[4]	1,68

Perylen[5]	0,3
PPZ[6]	1,0

[1]Bisphenol-A-Diglycidylether, kommerziell erhältlich von Shell Oil Co.
[2]Flüssiges Diepoxid, kommerziell erhältlich von Union Carbide.
[3]Tensid aus fluoraliphatischem polymeren Ester, kommerziell erhältlich von 3M Co.
[4]Triarylsulfoniumsalz-basierter Initiator, kommerziell erhältlich von Union Carbide.
[5]Photosensibilisator, kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Co.
[6]Kommerziell verfügbar von Idemitsu Petrochemicals Co. Ltd.

[0041] Methylethylketon wurde zugegeben, um die Gesamttrockenmasse des Klebefilms auf 25 Gew.-% einzustellen, woraufhin der resultierende Klebefilm unter Verwendung eines Mayer-Stabes Nr. 5 über dem Farbfilm aufgebracht wurde.

[0042] Die beschichtete Oberfläche der Folie wurde anschließend in innigen Kontakt mit der Oberfläche der ausgeformten Halbleitervorrichtung gebracht. Als nächstes wurde ein CO_2-Laser durch die unbeschichtete Seite der Trägerfolie gerichtet, um die Tinte (Farbfilm plus Klebefilm) auf die Oberfläche der Halbleitervorrichtung zu übertragen. Der Laser verweilte auf jedem angesprochenen Pixel für 20 µs. Der Energieausstoß des Lasers am Kontaktpunkt mit der beschichteten Folie betrug 14,5 W. Die Vorrichtung, die das übertragene Bild trägt, wurde anschließend ausgehärtet (5 min bei einer Vorhitze von 150°C, gefolgt von einer 3,6 s langen UV-Bestrahlung). Das resultierende ausgehärtete gedruckte Bild erwies sich als widerstandsfähig gegenüber der Behandlung mit 1,1,1-Trichlorethan (3 min Einweichen, 10 Bürstenstriche, 3-facher Zyklus).

Beispiel 3

[0043] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Übertragungsmaterials mit einer kationisch aushärtbaren "two-pass"-Tinte, in der der Farbfilm nicht-aushärtbar ist und der Klebefilm thermisch oder photochemisch aushärtbar ist.

[0044] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen nicht-aushärtbaren Farbfilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

Wasser	54,0
Daxad 30[1]	0,5
TiO_2	38,4
Triton X-100[2]	0,5
Shamrock 375[3]	6,2
Rhoplex B85[4]	1,4
Amsco 3011[5]	7,7

[1]Polyacrylat-Dispergiermittel, kommerziell erhältlich von W.R. Grace.
[2]Tensid, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[3]Polyethylenwachs-Dispersion, kommerziell erhältlich von Diamond Shamrock.
[4]Acryl-Dispersion, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[5]Acryl-Dispersion, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.

[0045] Ausreichend Ammoniumhydroxid wurde zugegeben, um den pH auf 8,5 einzustellen, woraufhin der resultierende Farbfilm mit einem Filmgewicht von 69 mg/m^2 auf eine 30,5 µm (1,2 mil) dicke Polypropylen-Trägerfolie aufgebracht wurde.

[0046] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen photochemisch aushärtbaren Klebefilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

EPON 1001[1]	88,2
UVR 6110[2]	11,6
FC-430[3]	3,0
UV 479[4]	1,6
IR 99[5]	0,5
Benzpinakol[6]	0,47

[1]Bisphenol-A-Diglycidylether, kommerziell erhältlich von Shell Oil Co.
[2]Flüssiges Diepoxid, kommerziell erhältlich von Union Carbide.
[3]Tensid aus fluoraliphatischem polymeren Ester, kommerziell erhältlich von 3M Co.
[4]Thermischer Initiator aus Iodoniumsalz, kommerziell erhältlich von General Electric.
[5]Farbstoff, kommerziell erhältlich von Glendale Protective Technologies.
[6]Beschleuniger, kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Co.

[0047] Methylethylketon wird zugegeben, um die Gesamttrockenmasse des Klebefilms auf 25 Gew.-% einzustellen, woraufhin der resultierende Klebefilm unter Verwendung eines Mayer-Stabes Nr. 5 über dem Farbfilm aufgebracht wurde.

[0048] Die beschichtete Oberfläche des Films wurde anschließend in innigen Kontakt mit der Oberfläche einer ausgeformten Halbleitervorrichtung gebracht. Als nächstes wurde ein Nd:YAG-Laser durch die unbeschichtete Seite der Trägerfolie gerichtet, um die Tinte (Farbfilm + Klebefilm) auf die Oberfläche der Halbleitervorrichtung zu übertragen. Der Laser verweilte auf jedem angesprochenen Pixel für 18 µs. Der Energieausstoß des Lasers am Kontaktpunkt mit der beschichteten Folie betrug 4,5 W. Die Vorrichtung, die das übertragene Bild trug, wurde anschließend ausgehärtet (4 min bei 175°C). Das resultierende ausgehärtete Bild erwies sich als widerstandsfähig gegenüber Behandlung mit 1,1,1-Trichlorethan (3 min Einweichen, 10 Bürstenstriche, 3-facher Zyklus).

Beispiel 4

[0049] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Übertragungsmaterials mit einem durch freie Radikale initiierten "two-pass"-Tinte, in der sowohl der Farbfilm als auch der Klebefilm photochemisch aushärtbar sind.

[0050] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen photochemisch aushärtbaren Farbfilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

TiO_2	65,0
Aquacer 355[1]	11,0
NR 440[2]	18,8
PPZ[3]	3,0
Triton X-100[4]	0,2
Daracure 4265[5]	2,0

[1]Polyethylenwachs-Dispersion, erhältlich von Diamond Shamrock.
[2]Acrylat-funktionalisiertes Präpolymer, kommerziell erhältlich von Zeneca Resins.
[3]Kommerziell erhältlich von Idemitsu Petrochemicals Co., Ltd.
[4]Tensid, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[5]Photochemischer freier Radikalinitiator, kommerziell erhältlich von Ciba Geigy.

[0051] Wasser wurde zugegeben, um die Gesamttrockenmasse auf 40 Gew.-% einzustellen, woraufhin der resultierende Farbfilm unter Verwendung eines Mayer-Stabes Nr. 13 auf eine 30,5 µm (1,2 mil) dicke Polypropylen-Trägerfolie aufgebracht wurde. Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen photochemisch aushärtbaren Klebefilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):.

NR 440[1]	78,0
Ebecry1639[2]	20,0
Daracure 4265[3]	2,0

[1]Acrylat-funktionalisiertes Präpolymer, kommerziell erhältlich von Zeneca Resins.
[2]Acrylat-funktionalisiertes Präpolymer, kommerziell erhältlich von Radcure.
[3]Photochemischer freier Radikalinitiator, kommerziell erhältlich von Ciba Geigy.

[0052] Wasser wurde zugegeben, um die Gesamttrockenmasse des Klebefilms auf 40 Gew.-% einzustellen,

woraufhin der resultierende Klebefilm unter Verwendung eines Mayer-Stabes Nr. 5 über dem Farbfilm aufgebracht wurde.

[0053] Die beschichtete Oberfläche der Folie wurde anschließend in innigen Kontakt mit der Oberfläche einer ausgeformten Halbleitervorrichtung gebracht. Als nächstes wurde ein CO_2-Laser durch die unbeschichtete Seite der Trägerfolie gerichtet, um die Tinte (Farbfilm + Klebefilm) auf die Oberfläche der Halbleitervorrichtung zu übertragen. Der Laser verweilte auf jedem angesprochenen Pixel für 20 µs. Der Energieausstoß des Lasers am Kontaktpunkt mit der beschichteten Folie betrug 14,5 W. Die Vorrichtung, die das übertragene Bild trug, wurde anschließend ausgehärtet (5 min bei einer Vorhitze von 100°C, gefolgt von einem Durchgang durch einen UV-Schmelzofen, ausgerüstet mit einem H-Kolben, mit einer Geschwindigkeit von 254 cm (100 in)/min). Das resultierende ausgehärtete gedruckte Bild erwies sich als widerstandsfähig gegenüber Behandlung mit 1,1,1-Trichlorethan (3 min Einweichen, 10 Bürstenstriche, 3-facher Zyklus).

Beispiel 5

[0054] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von drei verschiedenen Übertragungsmaterialien mit einer "two-pass"-Tinte, in der der Farbfilm nicht-aushärtbar ist und der Klebefilm thermisch oder photochemisch aushärtbar ist.

[0055] Weiße, rote und blaue Übertragungsmaterialien wurden jeweils hergestellt, indem eine Pigmentschicht der folgenden Zusammensetzungen unter Verwendung der Beschichtungsverfahren, die in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben sind, über einer 22,9 µm (0,9 mil) dicken Polypropylen-Trägerfolie aufgebracht wurde.

[0056] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen weißen, nicht-aushärtbaren Farbfilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

TiO_2	69,0
Daxad 30[1]	0,9
Triton X-100[2]	0,9
Shamrock S-372[3]	11,1
Rhoplex B85[4]	2,9
Amsco 3011[5]	15,2

[1]Polyacrylat-Dispergiermittel, kommerziell erhältlich von W.R. Grace.
[2]Tensid, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[3]Polyethylenwachs-Dispersion, kommerziell erhältlich von Diamond Shamrock.
[4]Acryl-Dispersion, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[5]Acryl-Dispersion, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.

[0057] Das endgültige Gewicht des trockenen Films betrug 8,1–8,7 g/m^2.

[0058] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen roten, nicht-aushärtbaren Farbfilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

Seikafast-Rot	5,5
Dianell-Orange	12,8
Graphthol-Schwarz	0,02
Daxad 30[1]	2,3
Triton X-100[2]	1,7
Shamrock 5-372[3]	49,7
Rhoplex B85[4]	2,3
Amsco 3011[5]	11,7
Multiflex MM[6]	11,7
Igepal CG-630[7]	1,2
Surfynol TG[8]	0,9

[1]Polyacrylat-Dispergiermittel, kommerziell erhältlich von W.R. Grace.
[2]Tensid, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[3]Polyethylenwachs-Dispersion, kommerziell erhältlich von Diamond Shamrock.
[4]Acryl-Dispersion, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[5]Acryl-Dispersion, kommerziell erhältlich von Rohm & Haas.
[6]RD-02, kommerziell erhältlich von Pfizer.
[7]Kommerziell erhältlich von Rhone-Poulenc.
[8]Kommerziell erhältlich von Air Products.

[0059] Das endgültige Gewicht des trockenen Films betrug 5,5–6,1 g/m^2.

[0060] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben um einen blauen, nicht-aushärtbaren Farbfilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

Ultramarinblau[1]	76,7
Superchlor NS-5[2]	3,4
VMCH[3]	1,7
Ross Wax 244-B[4]	10,2
Carbowax 3350[5]	7,9

[1]Farbstoff RC-26, kommerziell erhältlich von Whittaker, Clark and Daniels, Inc.
[2]Chlorierter Kautschuk, kommerziell erhältlich von Chemcentral.
[3]RB-14, kommerziell erhältlich von Union Carbide.
[4]RB-25, kommerziell erhältlich von Ross, Inc.
[5]RE-20, kommerziell erhältlich von Union Carbide.

[0061] Das endgültige Gewicht des trockenen Films betrug 6,9–7,4 g/m^2.

[0062] Jeder dieser Farbfilme wurde mit einem aushärtbaren Klebefilm überzogen, unter Verwendung der in den Beispielen 2, 3 und 4 beschriebenen Verfahren. Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zusammengegeben, um einen thermisch und photochemisch aushärtbaren Klebefilm zu bilden (alle Mengen in Gewichtsprozent):

Epon 164[1]	88,2
ERL 4221[2]	5,8
UV 479[3]	3,0
FC-430[4]	3,0

[1]Epoxynovolac-Harz mit einem Epoxy-Äquivalent von 200–240, kommerziell erhältlich von Shell Oil.
[2]Kommerziell erhältlich von Union Carbide.
[3]Thermischer Initiator aus Iodoniumsalz, kommerziell erhältlich von General Electric.
[4]Tensid aus fluoraliphatischem polymeren Ester, kommerziell erhältlich von 3M Co.

Beispiel 6

[0063] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Übertragungsmaterials mit einer "two-pass"-Tinte, in der der Farbfilm eine metallisierte Beschichtung und der Klebefilm thermisch oder photochemisch aushärtbar ist.

[0064] Das Übertragungsmaterial wurde hergestellt, indem eine Schicht aus Ouricury-Wachs (Schicht zu dünn für Messung) über einer 12,7 µm (0,5 mil) dicken PET(Polyester)-Folienbasis aufgebracht wurde. Eine zweite Schicht, die aus Superchlor NS-5 (chlorierter Kautschuk) bestand, wurde anschließend abgeschieden.

Das Filmgewicht betrug 1,05 g/m^2. Schließlich wurde Aluminium über der zweiten Schicht im Vakuum sublimiert. Das Filmgewicht betrug 0,1 g/m^2. Der aushärtbare Klebefilm, der in Beispiel 5 beschrieben ist, wurde anschließend über der metallisierten Beschichtung aufgebracht.

[0065] Ein Beispiel eines Verfahrens der Erfindung wird nun spezifisch beschrieben werden. Dieses Beispiel beschreibt ein Verfahren zur Schaffung eines zweifarbigen Bildes über zwei unabhängige Übertragungsschritte, denen ein abschließender Aushärtungsschritt folgt.

[0066] Zweifarbige Bilder wurden hergestellt, indem zunächst eine Farbe abgebildet wurde, unter Verwendung eines der Übertragungsmaterialien, die in Beispiel 5 oder Beispiel 6 beschrieben sind, und eines Nd:YAG-Lasers in dem Format, das z.B. in Beispiel 3 beschrieben ist. Ein zweites Übertragungsmaterial mit einer unterschiedlichen Farbe aus der in den Beispielen 5 oder 6 beschriebenen Gruppe wurde anschließend über dieselbe Oberfläche gelegt und in Registration mit der Fläche, die von dem ersten Übertragungsmaterial überdeckt ist, erneut mit dem Nd:YAG-Laser angesprochen. Das Substrat kann z.B. eine ausgeformte Halbleitervorrichtung sein. Im zweiten Laserschritt abgebildete Pixel stammten aus dem Pixelsatz, der im ersten Laser-Abbildungsschritt nicht angesprochen worden war. Das so erhaltene zweifarbige Bild wurde anschließend durch Wärme bei 150°C für 60 min ausgehärtet.

[0067] Die Übertragungsmaterialien, die in diesem Beispiel verwendet wurden, können auch photochemisch ausgehärtet werden. Die metallisierten Übertragungsmaterialien können thermisch ausgehärtet werden, weil die Aluminiumschicht das Licht blockiert, was verhindert, das das Licht den Klebefilm erreicht. Dieses Verfahren kann verwendet werden, um andere mehrfarbige Bilder mit mehr als zwei Farben herzustellen.

[0068] Es soll aufmerksam gemacht werden auf die offizielle Akte für ergänzende technische Information in Bezug auf Multiflex MM, Igepal CG-630, Surfynyl TG, VMCH und ERL 4221, und im Hinblick auf die Beschichtungszusammensetzung von Beispiel 2.

[0069] Andere Ausführungsformen liegen innerhalb der folgenden Ansprüche.

Patentansprüche

1. Laser-induziertes Übertragungsdruckverfahren, welches die Schritte umfaßt
(a) Bereitstellen eines ersten Übertragungsdruckmaterials, welches Laserenergie in Wärme umwandeln kann, das einen Träger umfaßt, auf den eine erste aushärtbare Laser-übertragbare Tinte mit einer oder mehreren Schichten aufgebracht ist, wobei besagte erste Tinte umfaßt
(i) einen farbgebenden Stoff;
(ii) einen Polymerisationsinitiator; und
(iii) ein aushärtbares Präpolymer;
(b) Bestrahlen besagten ersten Übertragungsdruckmaterials mit Laserlicht einer vorbestimmten Wellenlänge, um besagte erste Tinte auf eine Oberfläche zu übertragen, um eine Beschriftung auf besagter Oberfläche bereitzustellen;
(c) Bereitstellen eines zweiten Übertragungsdruckmaterials, welches Laserenergie in Wärme umwandeln kann, das einen Träger umfaßt, auf den eine zweite aushärtbare Laser-übertragbare Tinte mit einer oder mehreren Schichten aufgebracht ist, wobei besagte zweite Tinte umfaßt
(i) einen farbgebenden Stoff;
(ii) einen Polymerisationsinitiator; und
(iii) ein aushärtbares Präpolymer;
(d) Bestrahlen besagten zweiten Übertragungsdruckmaterials mit Laserlicht einer vorbestimmten Wellenlänge, um besagte zweite Tinte auf eine Oberfläche zu übertragen, um eine Beschriftung auf besagter Oberfläche bereitzustellen, wobei besagte erste Beschriftung und besagte zweite Beschriftung zusammen ein gewünschtes Bild auf besagter Oberfläche bereitstellen; und
(e) Aushärten besagter Präpolymere in besagten Tinten, damit besagte Tinten an der interessierenden Oberfläche anhaften.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß besagte Polymerisationsinitiatoren thermische Polymerisationsinitiatoren umfassen und besagte Präpolymere thermisch aushärtbar sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß besagte Polymerisationsinitiatoren Photoinitiatoren umfassen und besagte Präpolymere photochemisch aushärtbar sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht von einer von besagten Tinten ein aushärtbarer Klebefilm ist, der einen Polymerisationsinitiator und ein aushärtbares Präpolymer umfaßt, und eine Schicht von einer von besagten Tinten ein nicht-aushärtbarer Farbfilm ist, der einen farbgebenden Stoff und ein thermoplastisches filmbildendes Harz umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht von einer von besagten Tinten ein aushärtbarer Klebefilm ist, der einen Polymerisationsinitiator und ein aushärtbares Präpolymer umfaßt, und eine Schicht von einer von besagten Tinten ein aushärtbarer Farbfilm ist, der einen farbgebenden Stoff, einen Polymerisationsinitiator und ein aushärtbares Präpolymer umfaßt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht von einer von besagten Tinten einen metallisierten Film umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen