

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Dezember 2006 (14.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/131214 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C09J 7/00* (2006.01) *C09J 109/02* (2006.01)  
*C09J 7/02* (2006.01)

[DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). **HAN-NEMANN, Frank** [DE/DE]; Pillauer Str. 133, 22047 Hamburg (DE). **KOOP, Matthias** [DE/DE]; Bäckerstieg 2, 22848 Norderstedt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/004972

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Mai 2006 (24.05.2006)

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** TESA AG; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 026 191.4 6. Juni 2005 (06.06.2005) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TESA AG** [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(72) **Erfinder; und**

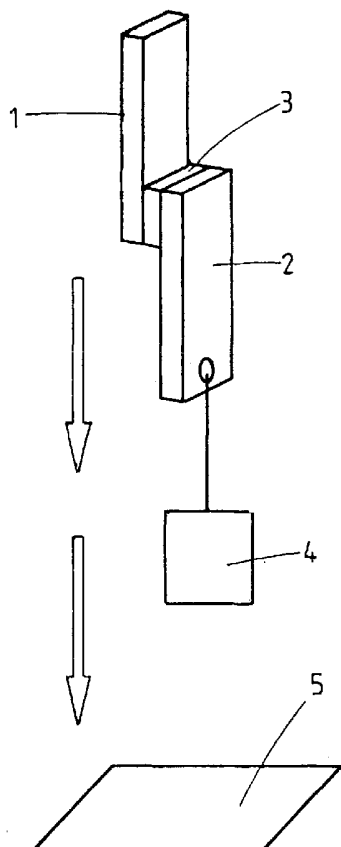
(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **HUSEMANN, Marc**

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** HEAT-ACTIVATED FILMS FOR FIXING METAL PARTS TO PLASTICS

(54) **Bezeichnung:** HITZE-AKTIVIERBARE FOLIEN ZUR FIXIERUNG VON METALLTEILEN AUF KUNSTSTOFFEN



(57) **Abstract:** Disclosed is a plastic film comprising at least one heat-activated adhesive material based on a mixture of at least one nitrile rubber (S1), at least one carboxy-terminated, amine-terminated, epoxy-terminated, or methacrylate-terminated nitrile butadiene rubber (S2) having an average molecular weight  $M_w = 20,000$  g/mol, and at least one reactive resin.

(57) **Zusammenfassung:** Klebstoffolie, aufweisend zumindest eine hitzeaktivierbare Klebmasse auf Basis einer Mischung aus zumindest einem Nitrilkautschuk S1 und zumindest einem Carboxy-, Amin-, Epoxy- oder Methacrylat-terminierten Nitrilbutadienkautschuk S2 mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von  $M_w \leq 20.000$  g/mol, sowie zumindest einem Reaktivharz.

WO 2006/131214 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5

**Beschreibung****Hitze-aktivierbare Folien zur Fixierung von Metallteilen auf Kunststoffen**

10 Die Erfindung betrifft eine Mischung aus zumindest einem Nitrilkautschuk und zumindest einem Nitrilbutadienkautschuk und zumindest einem Reaktivharz, insbesondere für eine Klebstoffolie zur Verklebung von Metallteilen auf Kunststoffen in portablen Consumer-

elektronik-Artikeln. Die Mischung weist nach der Verklebung auch bei tiefen Temperaturen unterhalb von - 15 °C eine hohe Verklebungsfestigkeit und Schockresistenz auf.

15

Zur Verklebung von Metallteilen auf Kunststoffen werden üblicher Weise doppelseitige Haftklebebander eingesetzt. Die hierfür erforderlichen Klebkräfte genügen einer Fixierung und Befestigung der Metallbauteile auf den Kunststoffen. Als Metalle werden bevorzugt

20 Stahl, Edelstahl sowie Aluminium eingesetzt. Als Kunststoffe werden z.B. PVC, ABS, PC oder Blends basierend auf diesen Kunststoffen eingesetzt. Für portable Konsumgüter-elektronikartikel steigen jedoch stetig die Anforderungen. Zum einen werden diese Artikel immer kleiner, so dass damit auch die Verklebungsflächen geringer werden. Zum anderen muss die Verklebung zusätzliche Anforderungen erfüllen, da portable Artikel in einem

25 größeren Temperaturbereich eingesetzt werden und zudem mechanischer Belastung (Stöße, Stürze usw.) ausgesetzt werden können. Diese Voraussetzungen sind besonders problematisch für Metallverklebungen auf Kunststoffen. Der Kunststoff kann bei einem Sturz einen Teil der Energie absorbieren, während Metalle sich gar nicht verformen. In diesem Fall muss das Klebeband einen Großteil der Energie absorbieren. Dies

30 kann in besonders effizienter Weise durch den Einsatz hitzeaktivierbarer Folien geschehen, die eine besonders hohe Klebkraft nach Aktivierung ausbilden können.

Hitze-aktivierbare Klebmassen können in zwei Kategorien unterschieden werden:

a) thermoplastische hitzeaktivierbare Folien

35 b) reaktive hitzeaktivierbare Folien

- Thermoplastische hitzeaktivierbare Folien sind bereits seit langem bekannt und basieren z.B. auf Polyestern oder Copolyamiden. Kommerzielle Beispiele hierfür sind von den Firmen 3M (Produkte 615, 615S) oder tesa (Produkt 8440) erhältlich. Für die Anwendung in portablen Konsumgüterelektronikartikeln weisen diese thermoplastischen hitzeaktivierbaren Folien aber auch Nachteile auf. Dies betrifft insbesondere das „Oozing-Verhalten“ unter Anwendung von Druck unter Temperatur, da in der Anwendung hauptsächlich Stanzlinge verarbeitet werden, die dann ihre Form verändern.
- 10 Weiterhin lassen sich auch reaktive hitzeaktivierbare Folien einsetzen. Diese besitzen eine bedeutend bessere Dimensionsstabilität, wenn die elastomere Komponente eine hohe Elastizität aufweist. Weiterhin bedingen die Reaktivharze, dass eine Vernetzungsreaktion eintreten kann, die die Verklebungsfestigkeit deutlich erhöht. So lassen sich für diese Verklebung z.B. hitzeaktivierbare Folien auf Basis von Nitrilkautschuken und Phenolharzen einsetzen, wie z.B. kommerziell erhältlich durch das Produkt 8401 der Firma tesa. Ein Nachteil dieser reaktiven hitzeaktivierbaren Folien ist aber die Abhängigkeit der Verklebungsfestigkeit von den Aushärtungsbedingungen. Hier werden besonders hohe Anforderungen gestellt, da Konsumgüterelektronikgeräte in riesigen Stückzahlen hergestellt werden und somit die einzelnen Bauteile in sehr kurzen Taktzeiten produziert werden.
- 20 Der Nitrilkautschuk gibt der hitzeaktivierbaren Folie durch seine hohe Fließviskosität eine hohe Dimensionsstabilität und ermöglicht durch die Vernetzungsreaktion hohe Klebkraft auf Metallen und Kunststoffen. Die hohe Dimensionsstabilität und das geringe Fließvermögen besitzen aber auch Nachteile: Durch die hohe Festigkeit verhärtet sich die hitzeaktivierbare Folie bei tiefen Temperaturen sehr schnell und wird spröde, mit dem Resultat, dass die Verklebung bei sehr tiefen Temperaturen schockempfindlich wird und aufspringt.
- 25 Bisher ist es noch nicht gelungen, eine hitzeaktivierbare Folie in der Form herzustellen, dass die Verklebungsfestigkeit sowohl bei hohen als auch bei geringen Temperaturen sehr hoch ist und somit ein weiterer Temperaturbereich abgedeckt werden kann.
- 30

Der Erfindung liegt in Anbetracht dieses Standes der Technik die Aufgabe zu Grunde, eine hitzeaktivierbare Klebstoffolie zum Befestigen von Metallteilen auf Kunststoffen für

portable Konsumgüterelektronikartikel zur Verfügung zu stellen, welche in einem breiten Temperaturbereich einsatzbereit ist.

Vorteilhaft sollte die Folie bei - 20 °C einem Kälteschocktest standhalten und eine hohe Bindungsstärke in einem Temperaturbereich von - 20 °C bis + 50 °C aufweisen.

5

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch eine Klebstoffolie, aufweisend zumindest eine hitzeaktivierbare Klebmasse auf Basis einer Mischung aus zumindest einem Nitrilkautschuk S1 und zumindest einem Carboxy-, Amin-, Epoxy- oder Methacrylatterminierten Nitrilbutadienkautschuk S2 mit einem Molekulargewicht von  $M_w$  kleiner oder  
10 gleich 20.000 g/mol und zumindest einem Reaktivharz, welches zur Vernetzung mit sich selbst, mit anderen Reaktivharzen und/oder mit S1 und/oder S2 befähigt ist.

Bei der erfindungsgemäßen Mischung aus Nitrilkautschuk S1 und funktionalisiertem terminierten Nitrilbutadienkautschuk S2 und zumindest einem Reaktivharz handelt es sich  
15 um eine solche Mischung, die eine, bevorzugt mehrere oder sehr bevorzugt alle der folgenden Eigenschaften aufweist:

- a) mindestens eine Glasübergangstemperatur ist größer als 10 °C und mindestens eine Glasübergangstemperatur kleiner als - 20 °C,
- b) eine nach Testmethode A gemessene Fallhöhe von größer 1m bei Raumtemperatur  
20 (RT) und von größer 25 cm bei einer Temperatur von - 20 °C,
- c) eine nach Testmethode B Verklebungsfestigkeit von größer 3 N/mm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur (RT) und von größer 6 N/mm<sup>2</sup> bei einer Temperatur von - 20 °C.

25

Sehr vorteilhaft liegt die Mischung mikrophasensepariert vor (als Blend), gekennzeichnet durch mindestens zwei unterschiedliche Glasübergangstemperaturen im DSC (Differential oder Dynamic Scanning Calorimeter),

Durch die erfindungsgemäßen Mischung wird eine Verbesserung der klebtechnischen Eigenschaften der Klebstoffolie erreicht.

30

In einer vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischung kann eine Verbesserung der klebtechnischen Eigenschaften insbesondere durch die Mikrophasenseparierung und durch die Ausbildung von zwei Glasübergangstemperaturen bei sehr tiefen Temperaturen (kleiner - 20 °C) und bei hohen Temperaturen (> 10 °C) (Kombi-

nation der klebtechnischen Eigenschaften bei tiefen und bei hohen Temperaturen) erreicht werden.

5 Durch chemische Kopplung von thermodynamisch unverträglichen Polymerkettenbereichen weisen entsprechende Polymere eine Mikrophasenseparierung auf, d. h. thermodynamisch verträgliche Bereiche assoziieren, während thermodynamisch unverträgliche in räumlich separate Domänen segregieren, ohne dass jedoch eine makroskopische Phasentrennung auftritt. Es resultieren je nach Zusammensetzung Phasen unterschiedlicher Struktur („Domänenbildung“). Für die Erfindung ist es nicht erforderlich, dass die  
10 entsprechend zu beobachtende oder zu vermessende Mikrophasenseparation „ideale“ oder dass sie „unvollständige“ Strukturen ergibt.

Typische Verfahren zur Ermittlung einer vorliegenden Mikrophasenseparation beinhalten beispielsweise

- die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bei Materialien, die unterschiedliche  
15 Wechselwirkung mit Staining-Agentien aufweisen;
- die Atomkraftmikroskopie (AFM) über die Oberflächentopologie, einen Härte- oder Adhäsionskontrast;
- Streumethoden (Neutronenstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung) bei Materialien mit Phasen, die einen Unterschied im Material/Strahlungs-Wirkungsquerschnitt zeigen;
- 20 • kalorimetrische Verfahren, wie die Differentialthermocalorimetrie (DSC) oder die Differentialthermoanalyse (DTA) und auch rheologische Messungen für Materialien mit Phasen unterschiedlicher Erweichungspunkte;
- NMR Spindiffusion für Materialien mit Phasen unterschiedlicher Dynamik.

25 Für den Fall der Mikrophasenseparierung wird durch die Domäne mit der geringen Glasübergangstemperatur die Kaltschlagfestigkeit und die Adhäsion bei geringen Temperaturen erhöht, durch die Domäne bei hohen Temperaturen wird die Verklebungsfestigkeit bei hohen Temperaturen und die Dimensionsstabilität der Stanzlinge unter Druck und unter Temperatur erhalten.

30

Die hier angegebenen Glasübergangstemperaturen entsprechen solchen, die aus quasi-stationären Experimenten, wie z.B. DSC (Differential oder Dynamic Scanning Calorimetrie), erhalten werden.

Der Gewichtsanteil der Nitrilkautschuke S1 und S2 beträgt in Summe bevorzugt zwischen 25 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 60 Gew.-% an der Gesamtzusammensetzung der reaktiven hitzeaktivierbaren Folie.

- 5 Für die Verklebung der Metallteile auf den Kunststoffen werden je nach Oberflächenrauigkeit, Wölbung oder Größe hitzeaktivierbare Folien mit einer Schichtdicke zwischen 25 und 300  $\mu\text{m}$ , in einer besonders bevorzugten Auslegung mit einer Schichtdicke von 50 bis 250  $\mu\text{m}$  eingesetzt.
- 10 Der erfindungsgemäße hitzeaktivierbare Kleber basiert auf einer Mischung aus Nitrilkautschuk S1 und einem Carboxy-, Amin-, Epoxy- oder Methacrylat-terminierte Nitrilbutadienkautschuk S2 mit einem Molekulargewicht von  $M_w < 20.000 \text{ g/mol}$ .

- Nitrilbutadienkautschuke sind unter Europrene<sup>TM</sup> von Eni Chem, oder unter Krynac<sup>TM</sup> und Perbunan<sup>TM</sup> von Bayer, oder unter Breon<sup>TM</sup> und Nipol N<sup>TM</sup> von Zeon erhältlich. Hydrierte Nitril-Butadien Kautschuke sind unter Therban<sup>TM</sup> von Bayer und unter Zetpol<sup>TM</sup> von Zeon erhältlich. Nitrilbutadienkautschuke werden entweder heiß oder kalt polymerisiert.

- Die Nitrilkautschuke S1 weisen vorteilhaft insbesondere einen Acrylnitrilanteil von 15 bis 20 45 Gew.-% auf. Um eine vollständige Phasenseparierung mit den Reaktivharzen zu vermeiden, sollte der Acrylnitrilanteil vorteilhaft bei größer 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an S1, liegen.

- Ein weiteres Kriterium für den Nitrilkautschuk S1 ist die Mooney-Viskosität. Da eine hohe Flexibilität bei tiefen Temperaturen gewährleistet werden muss, sollte die Mooney-Viskosität bevorzugt unterhalb 100 liegen (Mooney ML 1+4 bei 100 °C). Kommerzielle Beispiele für solche Nitrilkautschuke sind z.B. Nipol<sup>TM</sup> N917 der Firma Zeon Chemicals.

- Die Carboxyl-, Amin-, Epoxy- oder Methacrylat-terminierten Nitrilbutadienkautschuke S2 mit einem Molekulargewicht von  $M_w \leq 20.000 \text{ g/mol}$  weisen bevorzugt einen Acrylnitrilanteil von 5 bis 30 Gew.-% auf. Um eine optimale Mischbarkeit zu erzielen, sollte der Acrylnitrilanteil bevorzugt zumindest bei größer 5 Gew.-%, wiederum bezogen auf den Gesamtanteil von S2, liegen. Um eine Mikrophasenseparierung zu erreichen, sollte bevorzugt die statische Glasübergangstemperatur im DSC bei kleiner - 30 °C, mehr bevorzugt bei kleiner - 35 °C liegen. Da eine hohe Flexibilität bei tiefen Temperaturen gewährleistet werden muss, sollte die Viskosität bei 27 °C bei kleiner 3.000.000 mPas,

sehr bevorzugt bei kleiner 1.000.000 mPas liegen (Gerät Brookfield DV II, Spindel 21, Drehzahl 6 min<sup>-1</sup>, ansonsten gemäß DIN 53018).

Kommerzielle Beispiele für solche Nitrilkautschuke S2 sind z.B. Hycar™ der Firma Noveon.

5

Für Carboxy-terminierte Nitrilbutadienkautschuke werden bevorzugt Kautschuke eingesetzt mit einer Carbonsäurezahl von 15 bis 45, sehr bevorzugt von 20 bis 40. Die Carbonsäurezahl wird als Wert in Milligramm KOH angegeben, der benötigt wird, um die Carbonsäure komplett zu neutralisieren.

10

Für Amin-terminierte Nitrilbutadienkautschuke werden besonders bevorzugt Kautschuke mit einem Amin-Wert von 25 bis 150, mehr bevorzugt von 30 bis 125 eingesetzt. Der Amin-Wert bezieht sich auf die Amin-Äquivalente, die durch Titration gegen HCl in ethanolischer Lösung bestimmt werden. Der Amin-Wert wird dabei auf Amin-Äquivalente pro 15 100 Gramm Kautschuk bezogen, aber letztendlich durch 100 geteilt.

In sehr bevorzugter Weise werden die Nitrilkautschuke S1 und S2 derart eingesetzt, dass das Gewichtsverhältnis zwischen 30 % Nitrilkautschuk S1 zu 70 % Nitrilkautschuk S2 und 95 % Nitrilkautschuk S1 zu 5 % Nitrilkautschuk S2 liegt. Mehr bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis des Nitrilkautschuks S1 zum Nitrilkautschuk S2 zwischen 40 zu 60 20 und 70 zu 30. Als besonders vorteilhaft hat es sich herausgestellt, ein ausgeglichenes Gewichtsverhältnis, also im Wesentlichen 50 zu 50, zu wählen.

Der Anteil der Reaktivharze im Hitze-aktivierbaren Kleber beträgt zwischen 75 und 30 25 Gew.-%. Eine sehr bevorzugte Gruppe umfasst Epoxy-Harze. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  der Epoxy-Harze variiert von 100 g/mol bis zu maximal 10.000 g/mol für polymere Epoxy-Harze.

Die Epoxy-Harze umfassen zum Beispiel das Reaktionsprodukt aus Bisphenol A und 30 Epichlorhydrin, Epichlorhydrin, Glycidyl Ester, das Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und p-Amino Phenol.

Bevorzugte kommerzielle Beispiele sind z.B. Araldite™ 6010, CY-281™, ECN™ 1273, ECN™ 1280, MY 720, RD-2 von Ciba Geigy, DER™ 331, DER™ 732, DER™ 736, DEN™ 35 432, DEN™ 438, DEN™ 485 von Dow Chemical, Epon™ 812, 825, 826, 828, 830, 834,



836, 871, 872, 1001, 1004, 1031 etc. von Shell Chemical und HPT™ 1071, HPT™ 1079 ebenfalls von Shell Chemical.

5 Beispiele für kommerzielle aliphatische Epoxy-Harze sind z.B. Vinylcyclohexandioxide, wie ERL-4206, ERL-4221, ERL 4201, ERL-4289 oder ERL-0400 von Union Carbide Corp.

10 Als Novolak-Harze können z.B. eingesetzt werden, Epi-Rez™ 5132 von Celanese, ESCN-001 von Sumitomo Chemical, CY-281 von Ciba Geigy, DEN™ 431, DEN™ 438, Quatrex 5010 von Dow Chemical, RE 305S von Nippon Kayaku, Epiclon™ N673 von DaiNippon Ink Chemistry oder Epikote™ 152 von Shell Chemical.

15 Weiterhin lassen sich als Reaktivharze auch Melamin-Harze einsetzen, wie z.B. Cymel™ 327 und 323 von Cytec.

Weiterhin lassen sich als Reaktivharze auch Terpenphenolharze, wie z.B. NIREZ™ 2019 von Arizona Chemical einsetzen.

20 Weiterhin lassen sich in einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise als Reaktivharze auch Phenolharze, wie z.B. YP 50 von Toto Kasei, PKHC von Union Carbide Corp. und BKR 2620 von Showa Union Gosei Corp. einsetzen. Weiterhin lassen sich als Reaktivharze auch Phenolresolharze auch in Kombination mit anderen Phenolharzen einsetzen.

25 Weiterhin lassen sich als Reaktivharze auch Polyisocyanate, wie z.B. Coronate™ L von Nippon Polyurethane Ind., Desmodur™ N3300 oder Mondur™ 489 von Bayer einsetzen.

30 In einer vorteilhaften Ausführung der erfindungsgemäßen Klebstoffolie sind dem Blend außerdem klebkraftsteigernde (klebrigmachende) Harze zugesetzt; sehr vorteilhaft zu einem Anteil von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung des hitzeaktivierbaren Klebers. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere  
35 Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß

5 einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit den Kautschuken S1 und/oder S2 kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

10 Um die Reaktion zwischen den beiden Komponenten zu beschleunigen, lassen sich auch optional Vernetzer und Beschleuniger in die Mischung zu additivieren:

Als Beschleuniger eignen sich z.B. Imidazole, kommerziell erhältlich unter 2M7, 2E4MN, 2PZ-CN, 2PZ-CNS, P0505, L07N von Shikoku Chem. Corp. oder Curezol 2MZ von Air Products. Weiterhin eignen sich als Vernetzer HMTA (Hexamethylentetramin) Zusätze.

15 Weiterhin lassen sich auch Amine, insbesondere tert.-Amine zur Beschleunigung einsetzen.

20 Neben Reaktivharzen lassen sich auch Weichmacher einsetzen. Hier können in einer bevorzugten Ausführung der Erfindung Weichmacher auf Basis Polyglykolethern, Polyethylenoxiden, Phosphateestern, aliphatische Carbonsäureester und Benzoessäureester eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich auch aromatische Carbonsäureester, höhermolekulare Diole, Sulfonamide und Adipinsäureester einsetzen.

25 Weiterhin können optional Füllstoffe (z.B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, klebverstärkende Additive und Thermoplaste, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem Blend weitere Additive hinzugesetzt, wie z.B. Polyvinylformal, Polyacrylat-Kautschuke, Chloropren-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien Kautschuke, Methyl-Vinyl-Silikon Kautschuke, Fluorsilikon Kautschuke, Tetrafluorethylen-Propylen-Copolymer Kautschuke, Butylkautschuke, Styrol-Butadien Kautschuke.

35

Polyvinylbutyrale sind unter Butvar™ von Solutia, unter Pioloform™ von Wacker und unter Mowital™ von Kuraray erhältlich. Polyacrylat Kautschuke sind unter Nipol AR™ von Zeon erhältlich. Chloropren Kautschuke sind unter Baypren™ von Bayer erhältlich. Ethylen-Propylen-Dien Kautschuke sind unter Keltan™ von DSM, unter Vistalon™ von Exxon Mobil und unter Buna EP™ von Bayer erhältlich. Methyl-Vinyl-Silikon Kautschuke sind unter Silastic™ von Dow Corning und unter Silopren™ von GE Silicones erhältlich. Fluor-silikon Kautschuke sind unter Silastic™ von GE Silicones erhältlich. Butyl Kautschuke sind unter Esso Butyl™ von Exxon Mobil erhältlich. Styrol-Butadien Kautschuke sind unter Buna S™ von Bayer, und Europrene™ von Eni Chem und unter Polysar S™ von Bayer erhältlich.

Polyvinylformale sind unter Formvar™ von Ladd Research erhältlich.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem Blend weitere Additive hinzugesetzt, wie z.B. thermoplastische Materialien aus der Gruppe der folgenden Polymere: Polyurethane, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere, Polyester, Hart-Polyvinylchloride, Weich-Polyvinylchloride, Polyoxymethylene, Polybutylenterephthalate, Polycarbonate, fluorierte Polymere, wie z. B. Polytetrafluorethylen, Polyamide, Ethylenvinylacetate, Polyvinylacetate, Polyimide, Polyether, Copolyamide, Copolyester, Polyolefine, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polyisobuten, und Poly(meth)acrylate.

Die Klebkraft der Hitzeaktivierbaren Folie kann durch weitere gezielte Additivierung gesteigert werden. So lassen sich z.B. Polyimin- oder Polyvinylacetat-Copolymere auch als klebkraftfördernde Zusätze verwenden.

## Verfahren zur Herstellung

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden bevorzugt als hitzeaktivierbare Klebmassen verwendet. Die hitzeaktivierbaren Klebmassen können aus Lösung oder in der Schmelze hergestellt werden. Für die Herstellung in Lösung werden bevorzugt Lösemittel eingesetzt, in denen mindestens einer der Komponenten eine gute Löslichkeit aufweist. Zur Herstellung der Mischung werden die bekannten Rühraggregate, wie z.B. Knetter, eingesetzt. Hierfür kann auch der Eintrag von Wärme erforderlich sein. Anschließend werden die hitzeaktivierbaren Klebstoffe aus Lösung oder aus der Schmelze insbesondere auf

einen temporären Träger beschichtet. Nach der Beschichtung aus Lösung wird in einem Trockenkanal das Lösungsmittel entfernt. Für die Beschichtung aus der Schmelze wird dem Blend zuvor das Lösungsmittel entzogen. In einer bevorzugten Ausführung wird das Lösemittel in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck abgezogen, wozu beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können, die bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvorwärmung verfügen. Dann wird über eine Schmelzdüse oder eine Extrusionsdüse beschichtet, wobei gegebenenfalls der Klebefilm gereckt wird, um die optimale Beschichtungsdicke zu erreichen.

10

In einer weiteren Ausführung der Erfindung wird die hitzeaktivierbare Klebmasse in der Schmelze hergestellt. Für die Vermischung der Harze kann ein Knetter oder ein Doppelschneckenextruder, oder ein Planetwalzenextruder eingesetzt werden.

Die Beschichtung erfolgt dann wiederum aus der Schmelze, wiederum bevorzugt auf einen temporären Träger. Es wird über eine Schmelzdüse oder eine Extrusionsdüse beschichtet, wobei gegebenenfalls der Klebefilm gereckt wird, um die optimale Beschichtungsdicke zu erreichen.

Als Trägermaterialien werden die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC, Polyimid), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwendet. Die Trägermaterialien sollten mit einer Trennschicht ausgerüstet sein. Die Trennschicht besteht in einer sehr bevorzugten Auslegung der Erfindung aus einem Silikontrennlack oder einem fluorierten Trennlack. In einer bevorzugten Auslegung wird die hitzeaktivierbare Klebmasse direkt auf ein Trennpapier beschichtet und dann weiter als Transfer-Tape eingesetzt. Zur Herstellung größerer Schichtdicken kann es auch von Vorteil sein, mehrere Klebmassenschichten zusammenzulaminieren. Dies findet besonders bevorzugt unter Einbringung von Wärme und Druck statt.

30

## Beispiele

### Testmethoden:

#### 5 **Falltest A)** (siehe hierzu Fig. 1 und 3)

Die Verklebungsfläche beträgt 2 cm<sup>2</sup>. Es wird eine 1,5 mm dicke Aluminium-Platte (1) mit einer Breite von 2 cm mit einer Polycarbonat(PC)-Platte (2) mit einer Breite von 2 cm und einer Schichtdicke von 3 mm unter Verwendung einer erfindungsgemäßen hitzeaktivierbaren Klebstoffolie (3) verbunden.

- 10 In einem ersten Schritt wird eine 200 µm dicke hitzeaktivierbare Folie auf das Aluminium mit Hilfe einer 95 °C heißen Heizplatte laminiert. Anschließend wird die Trennfolie abgezogen. Die Verklebung der Prüfkörper wird in einer Heizpresse durchgeführt (vgl. Fig. 3; 1 = Aluminium-Platte, 2 = Polycarbonat-Platte, 3 = hitzeaktivierbare Klebstoffolie, 4 = Press-Stempel, 5 = Druck), wobei über die Al-Seite erhitzt wird. Die Hitzeaktivierung wird
- 15 mit einem 180 °C heißen Heizpressstempel bei einem Druck von 5 bar und 5 s Verpressdauer durchgeführt.

- Anschließend wird der Falltest durchgeführt (Pfeile in der Figur: Fallrichtung). An der PC-Platte wird ein 50 g schweres Gewicht (4) befestigt. Dann wird der gesamte Verbund aus unterschiedlichen Höhen auf eine Stahlplatte (5) fallen gelassen. Es wird die Höhe
- 20 bestimmt, bei der die Verklebung mit der hitzeaktivierbaren Folie noch den Stoß auffangen kann und die Al/PC Prüfkörper nicht auseinander fallen. Der Test wird weiterhin auch bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

#### **Verklebungsfestigkeit B)** (siehe hierzu Fig. 2 und 3)

- 25 Die Verklebungsfestigkeit wird mit einem Dynamischen Schertest bestimmt (vgl. Fig. 2). Die Verklebungsfläche beträgt 2 cm<sup>2</sup>. Es wird eine 1.5 mm dicke Al-Platte (1) mit einer Breite von 2 cm mit einer PC-Platte (2) mit einer Breite von 2 cm und einer Schichtdicke von 3 mm mittels einer erfindungsgemäßen hitzeaktivierbaren Klebstoffolie (3) verbunden.

- 30 In einem ersten Schritt wird eine 200 µm dicke hitzeaktivierbare Folie auf das Aluminium mit Hilfe einer 95 °C heißen Heizplatte laminiert. Anschließend wird die Trennfolie abgezogen. Die Verklebung der Prüfkörper wird in einer Heizpresse durchgeführt (vgl. Fig. 3; 1 = Aluminium-Platte, 2 = Polycarbonat-Platte, 3 = hitzeaktivierbare Klebstoffolie, 4 = Press-Stempel, 5 = Druck), wobei über die Al-Seite erhitzt wird. Die Hitzeaktivierung wird

mit einem 180 °C heißen Heizpressstempel bei einem Druck von 5 bar und 5 s Verpressdauer durchgeführt.

Anschließend werden die Prüfmuster mit einer Zwickmaschine mit 10 mm/min unter Anwendung der langsam ansteigenden Kraft  $F$  auseinandergerissen. Die gemessene  
5 Einheit wird in N/mm<sup>2</sup> angegeben und ist die maximale Kraft, die gemessen wird, um die Prüfkörper (Aluminium und Polycarbonat) von einander zu trennen. Die Messung wird bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt:

- 20 °C, 0 % Luftfeuchtigkeit

23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit

10 50 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit

Die Messungen werden sofort nach der Verpressung und Hitzeaktivierung durchgeführt, wobei ca. 30 Minuten zur Akklimatisierung auf den jeweiligen Temperaturbereich gewartet wird.

15

#### **Handytest C)**

Die hitzeaktivierbare Folie wird mit einer Schichtdicke von 200 µm zur Verklebung eines Aluminiumdekorstückes auf einem Polycarbonat-Handygehäuse eingesetzt. Die Verklebungsfläche beträgt ca. 4 cm<sup>2</sup>. Zur Verklebung wird eine Heizpresse mit 180 °C, 5  
20 bar und 5 sec. Härtingszeit eingesetzt. Nach 24 h werden die Handyschale nach der Verklebung auf - 20 °C herabgekühlt. Die Probenkörper werden dann gegenseitig bei dieser Temperatur verdreht (getwistet).

#### **Molekulargewichtsbestimmung**

25 Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel) erfolgte durch Gel-permeationschromatographie entsprechend der folgenden Parameter:

Eluent: THF/0,1Vol.-% Trifluoressigsäure

Vorsäule: PSS - SDV, 10 µ, ID 8,0 mm x 50 mm

Säule: PSS -SDV, 10 µ linear one, ID 8,0 mm x 300 mm

30 Pumpe TSP P 100

Fluß: 0,5 ml/min

Probenkonzentration: 1,5 g/l

Injektionssystem: TSP AS 3000 mit 100 µl Injektionsvolumen

Temperatur: 25 °C

35 Detektor: Shodex RI 71

Es wurde gegen Toluol als internen Standard gemessen.

Eine Kalibration erfolgte mit Polystyrol-Standards im Trennbereich der Säule; unter Nutzung der bekannten Mark Houwink Koeffizienten  $a$  und  $K$  wurde die Polystyrol-Kalibrierung universell in eine PMMA-Kalibrierung umgerechnet.

- 5 Die Berechnung der Molmassenmittelwerte und deren Verteilung erfolgte mittels der Streifenmethode (WinGPC Version 6.20) rechnergestützt basierend auf der universellen (PMMA-) Kalibrierung.

Bei allen Angaben handelt es sich um "PMMA-Molmassen-Äquivalente".

10

#### Referenzbeispiel 1)

- 50 Gew.-% Breon N36 C80 (Nitrilkautschuk) der Fa. Zeon, 40 Gew.-% Phenol-Novolak Harz Durez 33040 abgemischt mit 8 Gew.-% HMTA (Rohm und Haas) und 10 Gew.-% des Phenolresolharzes 9610 LW der Fa. Bakelite wurden als 30 %ige Lösung in  
15 Methylethylketon in einem Knetter hergestellt. Die Knetdauer betrug 20 h. Die Hitzeaktivierbare Klebmasse wurde anschließend aus Lösung auf ein Glassinetrennpapier ausgestrichen und bei 100 °C für 10 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke 100 µm. Zwei dieser Lagen wurden dann anschließend mit einem Rolllaminator bei 100 °C zusammenkaschiert. Anschließend betrug die Schichtdicke 200  
20 µm.

#### Referenzbeispiel 2)

- 50 Gew.-% Nipol N1094-80 (Nitrilkautschuk) der Fa. Zeon, 40 Gew.-% Phenol-Novolak Harz Durez 33040 abgemischt mit 8 Gew.-% HMTA (Rohm und Haas) und 10 Gew.-%  
25 des Phenolresolharzes 9610 LW der Fa. Bakelite wurden als 30 %ige Lösung in Methylethylketon in einem Knetter hergestellt. Die Knetdauer betrug 20 h. Die Hitzeaktivierbare Klebmasse wurde anschließend aus Lösung auf ein Glassinetrennpapier ausgestrichen und bei 100 °C für 10 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke 100 µm. Zwei dieser Lagen wurden dann anschließend mit einem  
30 Rolllaminator bei 100 °C zusammenkaschiert. Anschließend betrug die Schichtdicke 200 µm.

#### Beispiel 3)

- 35 Gew.-% Nipol N1094-80 (Nitrilkautschuk) der Fa. Zeon, 15 Gew.-% CTBN 1300X13  
35 CL (Carboxy-terminierter Nitrilbutadienkautschuk der F. Noveon,  $M_w = 3150$  g/mol,

500.000 mPas bei 27 °C, Carbonsäurezahl 32, Acrylnitrilanteil 26 Gew.-%) 40 Gew.-% Phenol-Novolak Harz Durez 33040 abgemischt mit 8 Gew.-% HMTA (Rohm und Haas) und 10 Gew.-% des Phenolresolharzes 9610 LW der Fa. Bakelite wurden als 30 %ige Lösung in Methylethylketon in einem Knetter hergestellt. Die Knetdauer betrug 20 h. Die Hitze-aktivierbare Klebmasse wurde anschließend aus Lösung auf ein Glassinetrennpapier ausgestrichen und bei 100 °C für 10 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke 100 µm. Zwei dieser Lagen wurden dann anschließend mit einem Rolllaminator bei 100 °C zusammenkaschiert. Anschließend betrug die Schichtdicke 200 µm.

10

Beispiel 4)

30 Gew.-% Nipol N1094-80 (Nitrilkautschuk) der Fa. Zeon, 20 Gew.-% CTBN 1300X13 CL (Carboxy-terminierter Nitrilbutadienkautschuk der F. Noveon,  $M_w = 3150$  g/mol, 500.000 mPas bei 27 °C, Carbonsäurezahl 32, Acrylnitrilanteil 26 Gew.-%) 40 Gew.-% Phenol-Novolak Harz Durez 33040 abgemischt mit 8 Gew.-% HMTA (Rohm und Haas) und 10 Gew.-% des Phenolresolharzes 9610 LW der Fa. Bakelite wurden als 30 %ige Lösung in Methylethylketon in einem Knetter hergestellt. Die Knetdauer betrug 20 h. Die Hitze-aktivierbare Klebmasse wurde anschließend aus Lösung auf ein Glassinetrennpapier ausgestrichen und bei 100 °C für 10 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke 100 µm. Zwei dieser Lagen wurden dann anschließend mit einem Rolllaminator bei 100 °C zusammenkaschiert. Anschließend betrug die Schichtdicke 200 µm.

20

Beispiel 5)

35 Gew.-% Nipol N1094-80 (Nitrilkautschuk) der Fa. Zeon, 15 Gew.-% ATBN 1300X45 (Amin-terminierter Nitrilbutadienkautschuk der F. Noveon,  $M_w = 3750$  g/mol, 375.000 mPas bei 27 °C, Aminzahl 30, Acrylnitrilanteil 18 Gew.-%), 40 Gew.-% Phenol-Novolak Harz Durez 33040 abgemischt mit 8 Gew.-% HMTA (Rohm und Haas) und 10 Gew.-% des Phenolresolharzes 9610 LW der Fa. Bakelite wurden als 30 %ige Lösung in Methylethylketon in einem Knetter hergestellt. Die Knetdauer betrug 20 h. Die Hitze-aktivierbare Klebmasse wurde anschließend aus Lösung auf ein Glassinetrennpapier ausgestrichen und bei 100 °C für 10 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke 100 µm. Zwei dieser Lagen wurden dann anschließend mit einem Rolllaminator bei 100 °C zusammenkaschiert. Anschließend betrug die Schichtdicke 200 µm.

35



Beispiel 6)

30 Gew.-% Nipol N1094-80 (Nitrilkautschuk) der Fa. Zeon, 20 Gew.-% ATBN 1300X45 (Amin-terminierter Nitrilbutadienkautschuk der F. Noveon,  $M_w = 3750$  g/mol, 375.000 mPas bei 27 °C, Aminzahl 30, Acrylnitrilanteil 18 Gew.-%), 40 Gew.-% Phenol-Novolak Harz Durez 33040 abgemischt mit 8 Gew.-% HMTA (Rohm und Haas) und 10 Gew.-% des Phenolresolharzes 9610 LW der Fa. Bakelite wurden als 30 %ige Lösung in Methylethylketon in einem Knetter hergestellt. Die Knetdauer betrug 20 h. Die Hitzeaktivierbare Klebmasse wurde anschließend aus Lösung auf ein Glassinetrennpapier ausgestrichen und bei 100 °C für 10 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke 100 µm. Zwei dieser Lagen wurden dann anschließend mit einem Rolllaminator bei 100 °C zusammenkaschiert. Anschließend betrug die Schichtdicke 200 µm.

**15 Ergebnisse:**

Die erfindungsgemäßen hitzeaktivierbaren Klebstofffolien 3 bis 6 wurden analog mit zwei Referenzbeispielen 1 und 2 ausgeprüft. Referenzbeispiel 1 stellt eine hitzeaktivierbare Folie dar, die auf einem hitzeaktivierbaren Standard-Klebstoff mit einem Nitrilkautschuk und einem Acrylnitrilanteil von 36 Gew.-% basiert. Das Referenzbeispiel 2 stellt eine hitzeaktivierbare Folie dar, die auf einem hitzeaktivierbaren Standard-Klebstoff mit einem Nitrilkautschuk und einem Acrylnitrilanteil von 23 Gew.-% basiert. Alle Beispiele wurden unter identischen Härtingsbedingungen zur Verklebung von Aluminium auf Polycarbonat (PC) eingesetzt - eine Anwendung, die z.B. bei der Herstellung von Handys häufig auftritt. Nach der Verklebung wurden die Muster einem Falltest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Die jeweilige Fallhöhe wird in cm angegeben.

Tabelle 1:

Beispiele	Testmethode A bei RT	Testmethode A bei - 20 °C
Referenz 1	> 150 cm	8 cm
Referenz 2	> 150 cm	15 cm
3	>150 cm	70 cm
4	> 150 cm	80 cm

5	> 150 cm	60 cm
6	> 150 cm	90 cm

Tabelle 1 kann entnommen werden, dass die erfindungsgemäßen Beispiele 3 bis 6 bei - 20 °C eine deutlich bessere Kälteschockempfindlichkeit aufweisen, was sich wiederum in der höheren Fallhöhe widerspiegelt. Bei Raumtemperatur sind dagegen die Unterschiede sehr gering und alle Beispiele weisen eine hohe Resistenz gegen Schock auf.

5

Des Weiteren wurden die Verklebungsfestigkeiten für die Beispiele bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Wiederum wurden die Verklebungs-/Härtungsbedingungen für alle Beispiele konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

10  
Tabelle 2

Beispiele	Testmethode B bei RT	Testmethode B bei + 50 °C	Testmethode B bei - 20 °C
Referenz 1	4,3 N/mm <sup>2</sup>	1,5 N/mm <sup>2</sup>	4,8 N/mm <sup>2</sup>
Referenz 2	3,9 N/mm <sup>2</sup>	1,0 N/mm <sup>2</sup>	5,5 N/mm <sup>2</sup>
3	4,2 N/mm <sup>2</sup>	2,0 N/mm <sup>2</sup>	10,1 N/mm <sup>2</sup>
4	4,8 N/mm <sup>2</sup>	2,3 N/mm <sup>2</sup>	12,2 N/mm <sup>2</sup>
5	4,0 N/mm <sup>2</sup>	1,6 N/mm <sup>2</sup>	9,8 N/mm <sup>2</sup>
6	5,1 N/mm <sup>2</sup>	2,1 N/mm <sup>2</sup>	13,5 N/mm <sup>2</sup>

Tabelle 2 kann entnommen werden, dass insbesondere bei tiefen Temperaturen die Verklebungsfestigkeit für die erfindungsgemäßen Beispiele 3 bis 6 am höchsten sind. Dies verdeutlicht, dass in Verbindung mit der hervorragenden Kälteschlagfestigkeit die erfindungsgemäßen Beispiele ein deutlich besseres Tieftemperaturverhalten aufweisen.

15

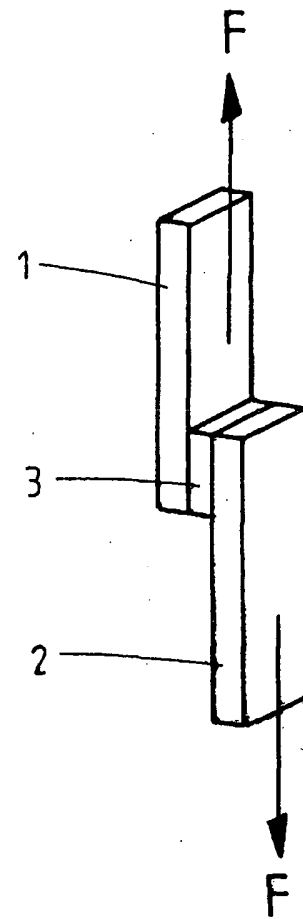
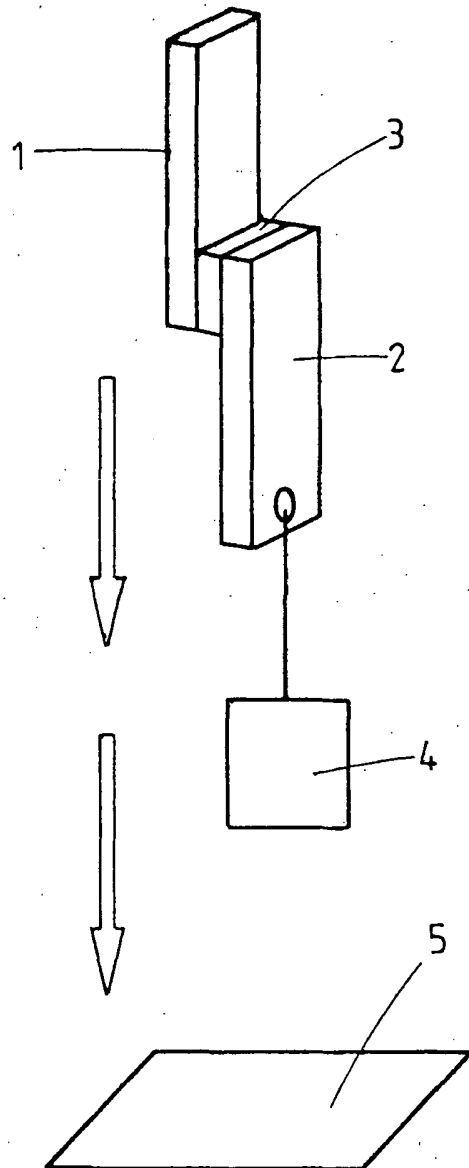
In einem letzten Versuch wurde eine praxisrelevante Verklebung einer Handyschale mit einem Aluminiumdekorstück durchgeführt. Bei einer Temperatur von - 20 °C wurde dann die Handyschale verdreht. Bei den Referenzbeispielen 1 und 2 öffnete sich sehr leicht die Verklebung. Die erfindungsgemäßen Beispiele 3 bis 6 konnten dagegen problemlos bei diesen tiefen Temperaturen verdreht werden und weisen somit in der Kälte ein deutlich besseres Klebeverhalten auf. Bei Raumtemperatur zeigten dagegen alle 6 Beispiele ein problemloses Verhalten und eine hohe Haftung.

20

**Patentansprüche**

1. Klebstoffolie, aufweisend zumindest eine hitzeaktivierbare Klebmasse auf Basis einer Mischung aus zumindest einem Nitrilkautschuk S1 und zumindest einem  
5 Carboxy-, Amin-, Epoxy- oder Methacrylat-terminierten Nitrilbutadienkautschuk S2 mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von  $M_w \leq 20.000$  g/mol, sowie zumindest einem Reaktivharz.
2. Klebstoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylnitrilanteil  
10 an dem zumindest einen Nitrilkautschuk S1 zwischen 15 und 45 Gew.-% liegt.
3. Klebstoffolie nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylnitrilanteil an dem zumindest einen Carboxy-,  
15 Amin-, Epoxy oder Methacrylat terminiertem Nitrilbutadienkautschuk S2 zwischen 5 und 30 Gew.-% liegt.
4. Klebstoffolie nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitrilkautschuke S1 und S2 derart gewählt werden, dass  
20 das Gewichtsverhältnis des Nitrilkautschuk S1 zum Nitrilkautschuk S2 zwischen 30 zu 70 und 95 zu 5, bevorzugt zwischen 40 zu 60 und 70 zu 30, sehr bevorzugt etwa 50 zu 50 beträgt.
5. Klebstoffolie nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Reaktivharz zu einem Anteil zwischen  
25 30 und 75 Gew.-%, bezogen auf die hitzeaktivierbare Klebmasse, vorliegt.
6. Klebstoffolie nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrilkautschuk S2 Carboxy-terminierte Nitrilbutadien-  
30 kautschuke mit einer Carbonsäurezahl von 15 bis 45, bevorzugt von 20 bis 40 eingesetzt werden.
7. Klebstoffolie nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrilkautschuk S2 Amin-terminierte Nitrilbutadienkaut-  
35 schuke mit einem Aminwert von 25 bis 150, bevorzugt von 30 bis 125 eingesetzt werden.

8. Klebstoffolie nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest ein Reaktivharz ein Epoxyharz oder ein Phenolharz ist.
- 5
9. Klebstoffolie nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung klebkraftsteigernde Harze zugesetzt sind, insbesondere zu einem Anteil von bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Mischung der Nitrilkautschuke S1 und S2.
- 10
10. Verwendung einer Klebstoffolie nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verklebung von Metallteilen in Elektronikartikeln.

Zeichnungen

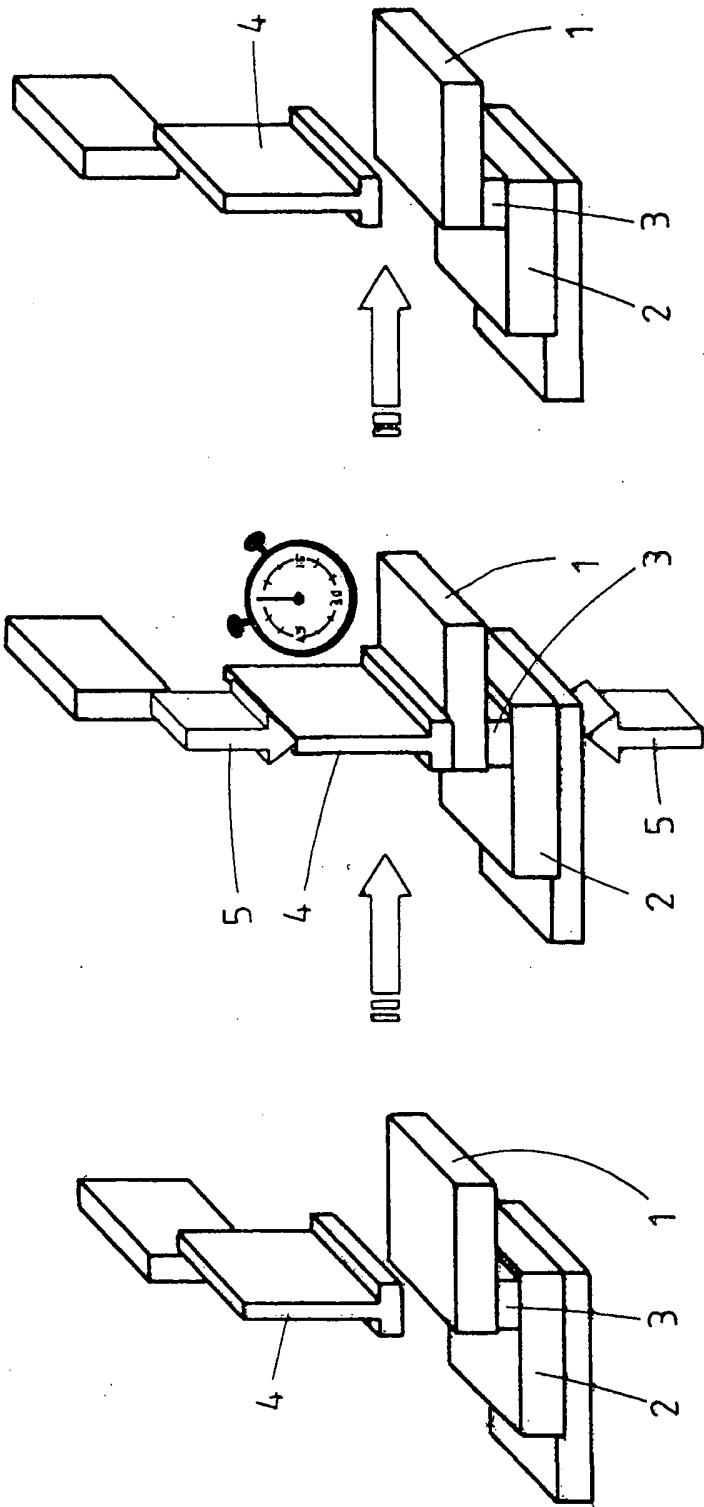


FIG. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/004972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C09J7/00 C09J7/02 C09J109/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 284 564 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 28 September 1988 (1988-09-28) abstract claims; examples -----	1-10
X	WO 01/94493 A2 (DOW CHEMICAL CO [US] DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 13 December 2001 (2001-12-13) page 2, line 9 - page 4, line 28; claims 1-4,8,10-14; examples 1,2 -----	1-10
X	DE 21 18 333 A1 (DU PONT) 19 October 1972 (1972-10-19) page 2; examples 1,2 ----- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2006

Date of mailing of the international search report

19/10/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meier, Stefan

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/004972

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 725 637 A (FERNYHOUGH ALAN [GB] ET AL) 16 February 1988 (1988-02-16)  abstract  column 1, line 45 - column 2, line 5;  claims 1,2,8  -----</p>	1-10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/004972

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0284564	A2	28-09-1988	CA 1336371 C	25-07-1995
			DE 3871211 D1	25-06-1992
			JP 2688752 B2	10-12-1997
			JP 63256677 A	24-10-1988
			US 4908273 A	13-03-1990
WO 0194493	A2	13-12-2001	AU 7505901 A	17-12-2001
			BR 0111637 A	01-07-2003
			CA 2411895 A1	13-12-2001
			CN 1433453 A	30-07-2003
			DE 60107850 D1	20-01-2005
			DE 60107850 T2	08-12-2005
			EP 1299497 A2	09-04-2003
			JP 2004508965 T	25-03-2004
			MX PA02012118 A	19-08-2004
DE 2118333	A1	19-10-1972	NONE	
US 4725637	A	16-02-1988	EP 0202782 A2	26-11-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004972

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09J7/00 C09J7/02 C09J109/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09J C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 284 564 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 28. September 1988 (1988-09-28) Zusammenfassung Ansprüche; Beispiele	1-10
X	WO 01/94493 A2 (DOW CHEMICAL CO [US] DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Seite 2, Zeile 9 - Seite 4, Zeile 28; Ansprüche 1-4,8,10-14; Beispiele 1,2	1-10
X	DE 21 18 333 A1 (DU PONT) 19. Oktober 1972 (1972-10-19) Seite 2; Beispiele 1,2	1-10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Oktober 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/10/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meier, Stefan

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004972

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 725 637 A (FERNYHOUGH ALAN [GB] ET AL) 16. Februar 1988 (1988-02-16)  Zusammenfassung  Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 2, Zeile 5;  Ansprüche 1,2,8  -----</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004972

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0284564	A2	28-09-1988	CA 1336371 C 25-07-1995
		DE 3871211 D1 25-06-1992	
		JP 2688752 B2 10-12-1997	
		JP 63256677 A 24-10-1988	
		US 4908273 A 13-03-1990	
WO 0194493	A2	13-12-2001	AU 7505901 A 17-12-2001
		BR 0111637 A 01-07-2003	
		CA 2411895 A1 13-12-2001	
		CN 1433453 A 30-07-2003	
		DE 60107850 D1 20-01-2005	
		DE 60107850 T2 08-12-2005	
		EP 1299497 A2 09-04-2003	
		JP 2004508965 T 25-03-2004	
		MX PA02012118 A 19-08-2004	
DE 2118333	A1	19-10-1972	KEINE
US 4725637	A	16-02-1988	EP 0202782 A2 26-11-1986