

(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  
13. August 2009 (13.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/098141 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C09J 7/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/050866
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
27. Januar 2009 (27.01.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2008 007 749.6  
5. Februar 2008 (05.02.2008) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** TESA SE [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** SCHÜMANN, Uwe [DE/DE]; Hollandweg 26A, 25421 Pinneberg (DE). STEEN, Alexander [DE/DE]; Am Güsgenberg 2, 53175 Bonn (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** TESA SE; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** THERMALLY-ACTIVATED AND -HARDENABLE ADHESIVE FOIL, ESPECIALLY FOR ADHESION OF ELECTRONIC COMPONENTS AND FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT PATHS

(54) **Bezeichnung:** THERMISCH AKTIVIER- UND HÄRTBARE KLEBFOLIE INSBESONDERE FÜR DIE VERKLEBUNG VON ELEKTRONISCHEN BAUTEILEN UND FLEXIBLEN GEDRUCKTEN LEITERBAHNEN

(57) **Abstract:** Thermally-activated and -hardenable adhesive foil, especially for adhesion of electronic components and flexible printed circuit paths consisting of an adhesive material which is composed of at least a) one chemically crosslinked or at least partially crosslinked polyurethane, b) one at least bifunctional epoxy resin, c) one hardener for the epoxy resin, wherein the epoxy groups react chemically with the hardener at high temperatures, characterized in that at least one of the starting materials of the polyurethane is a hydroxyl-functionalized polycarbonate and at least one of the starting materials of the polyurethane has a functionality greater than two.

(57) **Zusammenfassung:** Thermisch aktivier- und härtbare Klebfolie insbesondere für die Verklebung von elektronischen Bauteilen und flexiblen gedruckten Leiterbahnen bestehend aus einem Klebstoff, der sich zumindest zusammensetzt aus a) einem chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethan, b) einem mindestens difunktionellen Epoxidharz, c) einem Härter für das Epoxidharz, wobei die Epoxidgruppen bei hohen Temperaturen mit dem Härter chemisch reagieren, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans ein Hydroxyl-funktionalisiertes Polycarbonat ist und zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans eine Funktionalität größer zwei hat.

WO 2009/098141 A1

**tesa Aktiengesellschaft  
Hamburg**

5

**Beschreibung**

**10 Thermisch aktivier- und härtbare Klebfolie insbesondere für die Verklebung von  
elektronischen Bauteilen und flexiblen gedruckten Leiterbahnen**

15 Die Erfindung betrifft eine thermisch aktivier- und härtbare Klebfolie, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Verklebung von elektronischen Bauteilen, insbesondere von flexiblen gedruckten Leiterbahnen (Flexible Printed Circuits, FPCs) zu FPC-Mehrlagenschaltungen.

20

Flexible gedruckte Leiterbahnen finden in zahlreichen elektronischen Geräten wie Mobilfunktelefonen, Digitalkameras, Computern, Notebooks, Druckern, etc. Verwendung. Sie bestehen aus einem Verbund aus dünnen Kupferlagen, die als Leiter fungieren, und dünnen Kunststofflagen, die als Isolatorschicht dienen. Als Kunststoffschicht findet  
25 überwiegend Polyimid Verwendung, da dieses eine ausgeprägte Temperatur- und Chemikalienresistenz aufweist und zudem gute Isolatoreigenschaften besitzt. Aus Kostengründen wird mitunter auch Polyethylenterephthalat (PET) verwendet.

Die Kunststoffschicht kann entweder direkt auf die vorbehandelte oder unvorbehandelte Kupferschicht aufgetragen werden oder sie kann mit Hilfe eines Klebstoffs auf die  
30 Kupferschicht aufgebracht werden. Weiterhin kann die Kunststoffschicht entweder nur von einer Seite oder von beiden Seiten auf die Kupferschicht aufgebracht sein. Ein FPC kann also aus unterschiedlich vielen Einzelschichten bestehen. Im Falle von beidseitig auf die Kupferschicht geklebten Polyimidschichten ist der Aufbau des FPCs beispielsweise wie in Figur 1 gezeigt.

35

FPC-Mehrlagenschaltungen entstehen, wenn mehrere dieser flexiblen gedruckten Leiterbahnen (FPCs) zu einem größeren Verbund flächig miteinander verklebt werden. Im Regelfall erfolgen diese Verklebungen mit Klebefolien, die durch Hitze gehärtet werden, da die hohen Verklebungsfestigkeiten, die für diese Anwendung gefordert sind, im Allgemeinen nur mit hitzehärtbaren Klebstoffsystemen erzielt werden können. Klebefolien für die Heißverklebung von FPCs zu Mehrlagenschaltungen werden auch als "Bonding Sheets" bezeichnet.

Für den Fall, dass zwei FPCs zu einer Zweilagenschaltung miteinander verklebt werden, ist der Gesamtaufbau der Schichten beispielsweise wie in Figur 2 gezeigt.

Der Klebprozess findet bei Temperaturen von 180 °C, teilweise von bis zu 200 °C statt. Während dieser hohen Temperaturbelastung, deren Dauer bei einigen Anwendern bis zu eine Stunde, bei anderen aber auch nur 15 bis 30 Minuten betragen kann, dürfen keine flüchtigen Bestandteile freigesetzt werden, da dies zu einer Blasenbildung zwischen der Klebfolie und dem Substrat führen würde. Zusätzlich zu der Temperaturbelastung wirken beim Verarbeitungsprozess auch hohe Druckbelastungen, die ein unerwünschtes seitliches Ausquetschen des Klebstoffs aus der Klebfuge begünstigen können. Um diesem Effekt entgegenzuwirken muss die Klebfolie im Hinblick auf ihre stoffliche Zusammensetzung so beschaffen sein, dass sie auch unter Temperatureinwirkung noch eine ausreichend hohe Viskosität beziehungsweise Standfestigkeit aufweist. Zum Erreichen der geforderten Verklebungsfestigkeit, die im Regelfall bei mindestens 15 N/cm im T-Peel-Versuch liegen soll, und um dem Effekt des Ausquetschens der Klebfolie entgegenzuwirken, sollte die Klebfolie bei den angegebenen Temperaturen während des Verarbeitungsprozesses schnell vernetzen. Weiterhin müssen die Verklebungen nach dem Heißhärtungsprozess lötladbeständig sein. Lötladbeständig heißt, dass die Verklebung ungefähr zehn Sekunden lang einer Temperaturbelastung von 288 °C standhalten können muss, ohne dass es zu einer Blasenbildung zwischen den verklebten Substraten kommt, ohne dass der Klebstoff während dieser Zeit aus der Klebfuge austritt und ohne dass es zu sonstigen Schädigungen der Verklebung kommt.

Die Verwendung eines rein thermoplastischen Klebstoffsystems ist demnach für diese Anwendung nicht sinnvoll, da dies bei den erwähnten Bedingungen aus der Klebfolie ausquetschen würde.

Als Stoffe für heisshärtende Klebstoffformulierungen werden zumeist Epoxid- und Phenolharze eingesetzt. Auf Phenolresolharz basierende hitzeaktivierbare Klebebänder, wie sie zum Beispiel in DE 38 34 879 A1 beschrieben sind, werden in der Regel ausgeschlossen, da sie während der thermischen Aushärtung flüchtige Bestandteile, wie zum Beispiel Wasser freisetzen und somit zu einer Blasenbildung führen.

Eine alleinige Verwendung von Epoxid- oder Phenolharzen für die Herstellung einer hitzeaktivierbaren Klebfolie gemäß dem gestellten Anforderungsprofil ist nicht möglich, da solche Verklebungen nach der Aushärtung relativ spröde sind, also kaum noch Flexibilität aufweisen. Demnach ist es unumgänglich, eine flexibilisierende Komponente in die Zusammensetzung der Klebfolie zu integrieren, die zugleich das Gerüst der Folie darstellt. Die prinzipielle Zusammensetzung einer entsprechenden hitzehärtbaren Folie würde demnach aus einem Elastomerteil, der das Gerüst der Folie bildet und weitestgehend die Eigenschaften der Folie im unverklebten Zustand bestimmt und aus einem in den Elastomerteil integrierten hitzereaktiven Teil, der unter Temperatur vernetzt und die hohe Verklebungsfestigkeit nach dem Heißhärtungsprozeß gewährleistet, bestehen.

Als mögliche Elastifizierungskomponenten kommen beispielsweise Thermoplasten beziehungsweise thermoplastische Elastomere in Frage, die dem Klebstoff zugegeben werden.

Die JP 04 057 878 A, JP 04 057 879 A, JP 04 057 880 A und JP 03 296 587 A offenbaren Nitrilkautschuk und Polyvinylbutyral als Gerüstsubstanzen. In DE 103 59 348 A1 werden Acrylatcopolymere als Gerüstsubstanz verwendet. DE 103 24 737 A1 offenbart eine Klebfolienzusammensetzung ganz allgemein aus einem Thermoplast, einem Harz und einem organisch modifiziertem Schichtsilikat und/oder Bentonit.

Jedoch besteht bei diesen Varianten das Problem, dass diese nicht chemisch vernetzt werden und somit unter den gegebenen Druck- und Temperaturbelastungen aus der Klebfuge ausquetschen können.

Eine andere Alternative ist die Verwendung von Elastomeren, die entsprechende funktionelle Gruppen tragen, über die eine chemische Vernetzung zwischen den eingesetzten Harzen und dem Gerüstpolymer erfolgen kann.

Der Nachteil aller für diese Verwendung bekannten Elastomere besteht darin, dass sie entweder der Klebfolie bei Raumtemperatur eine unerwünschte Eigenklebrigkeit, beziehungsweise eine unerwünschte Haftklebrigkeit zu Polyimid verleihen oder in unerwünschter Weise das E-Modul der Klebfolie verringern oder die Laminierfähigkeit bei  
5 110 °C bis 130 °C herabsetzen.

Eine Eigenklebrigkeit beziehungsweise Haftklebrigkeit zu Polyimid erschwert die Handhabung einer Klebfolie bei der Verklebung von FPCs zu Mehrlagen-FPCs oder macht sie sogar unmöglich, da die Klebfolie auf den zu verklebenden FPCs zur genauen  
10 Positionierung hin- und her geschoben werden können muss, was dann nicht mehr möglich ist. Dieser letztgenannte Nachteil trifft zum Beispiel auf thermisch aktivier- und härtbare Klebebänder, wie sie in der US 5,478,885 A1 beschrieben sind, oder auf epoxidierte Styrol-Butadien beziehungsweise Styrol-Isopren basierende Blockcopolymere zu. Auch das in WO 96/33248 A1 beschriebene Epoxidsystem hat diesen Nachteil.  
15 Außerdem benötigen diese Klebebänder lange Aushärtezeiten zur Vollaushärtung.

Ein geringes E-Modul der Klebfolie erschwert ebenfalls die Handhabung beziehungsweise kann sie gegebenenfalls unmöglich machen.

Bei vielen Anwendungen im Bereich der Herstellung und Verarbeitung von FPCs werden die Klebebänder von dem Trennmedium, das die Klebebänder normalerweise schützt, abgezogen und dann auf die zu verklebende Untergründe positioniert. Dabei muss gewährleistet sein, dass die Klebebänder, die vor diesem Prozess häufig schon gestanzt werden, während des Abziehens des Trennmediums und auch während der  
20 Positionierung nicht verformt werden. Da zum Abziehen vom Trennmedium eine gewisse Kraft aufgewendet werden muss, muss das E-Modul der Klebebänder hoch genug sein, um durch diese Kraft keine Verdehnung oder sonstige Verformung zu erfahren. Ein E-Modul von mindestens 50 N/mm<sup>2</sup> hat sich in der Praxis als geeignet erwiesen.

Hitzeaktivierbare Klebebänder für die FPC-Verklebung auf Basis von Nitrilkautschuk und Polyvinylbutyral, wie sie in DE 10 2004 057 651 A1 beschrieben werden oder auf Basis von carboxyliertem Nitrilkautschuk, wie in DE 10 2004 057 650 A1 offenbart, haben sich in der Praxis als zu weich und zudem auch noch als eigenklebrig herausgestellt. Die gleichen Nachteile treffen auch auf die in DE 10 2004 031 189 A1 und DE 10 2004 031  
30 188 A1 beschriebenen säure- beziehungsweise säureanhydridmodifizierte Vinylaromatenblockcopolymere enthaltenden hitzeaktivierbaren Klebebänder zu.

Eine mangelhafte Laminierfähigkeit der Klebfolie bei 110 °C – 130 °C kann die Handhabung der Folie ebenfalls erschweren oder unmöglich machen. Das Laminieren bei der angegebenen Temperatur dient dazu, die exakt positionierte Klebfolie auf dem FPC so stark zu fixieren, dass sie von diesem Moment an nicht mehr hin und her geschoben werden kann, ohne sie komplett zu entfernen. Durch den Laminiervorgang wird die Klebfolie kurzzeitig in einen haftklebrigen Zustand überführt, der für eine Fixierung ausreichend ist.

Bekannte Elastomere, die die Laminierfähigkeit der Klebfolie gewährleisten, haben stets den Nachteil, bereits bei Raumtemperatur der Klebfolie eine zu hohe Eigenklebrigkeit oder ein zu geringes E-Modul zu verleihen. Bekannte Elastomere mit ausreichend geringer Eigenklebrigkeit bei Raumtemperatur und einem anwendungsgerechten, genügend hohem E-Modul führen zu Klebfolien, die bei 110 °C – 130 °C nicht laminierbar sind, insbesondere nicht auf Polyimid.

Eine weitere Eigenschaft, die von Klebfolien für die Verklebung von FPCs zu Mehrlagenschaltungen verlangt wird, ist eine sehr gute elektrische Isolation. Ein Durchgangswiderstand von mindestens  $10^9 \Omega\text{m}$  gilt als Richtwert.

Des Weiteren darf die thermisch gehärtete Klebverbindung nicht feuchtigkeitsempfindlich sein. Die Prüfung erfolgt im Allgemeinen im so genannten Potcooking-Test. Dazu wird die fertige Verklebung 24 h in einem Schnellkochtopf bei 120 °C und 100% relativer Luftfeuchte gelagert. Es darf dabei nicht zu einem Abbau an Klebfestigkeit kommen.

Außerdem sollte die Klebfolie bei Raumtemperatur transport- und lagerfähig sein, ohne nach und nach ihre Klebfähigkeit zu verlieren, beziehungsweise ohne dass im Laufe der Zeit die Klebleistung abnimmt. Viele der heute im Markt befindlichen Klebfolien müssen bei tiefen Temperaturen transportiert und gelagert werden, was einen erhöhten Aufwand, verbunden mit erhöhten Kosten bedeutet und somit einen deutlichen Nachteil darstellt.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine bei Raumtemperatur nicht haftklebrige, dimensionsstabile Klebfolie zur Verfügung zu stellen, mit der flexible gedruckte Leiterbahnen (Flexible Printed Circuits, FPCs) in einem Heißhärtungsprozess zu

Mehrlagenschaltungen verklebt werden können und die die geschilderten Nachteile des Standes der Technik nicht oder nicht in dem Maße zeigt.

Gelöst wird diese Aufgabe überraschend durch eine thermisch aktivier- und härtbare Klebfolie, wie sie im Hauptanspruch gekennzeichnet ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen der Klebfolie, Verfahren zur Herstellung derselben sowie Verwendungsmöglichkeiten.

10 Demgemäß betrifft die Erfindung eine thermisch aktivier- und härtbare Klebfolie bestehend aus einem Klebstoff, der sich zumindest zusammensetzt aus

- a) einem chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethan,
- b) einem mindestens difunktionellen Epoxidharz,
- c) einem Härter für das Epoxidharz, wobei die Epoxidgruppen bei hohen Temperaturen

15 mit dem Härter chemisch reagieren, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans ein Hydroxyl-funktionalisiertes Polycarbonat ist und zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans eine Funktionalität größer zwei hat.

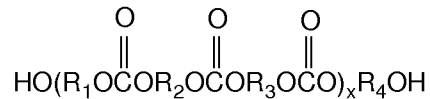
20 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans ein Hydroxyl-funktionalisiertes Polycarbonat mit einer Funktionalität größer zwei sein.

25 Vorzugsweise liegt das Verhältnis in Gewichtsanteilen von a) zu (b)+c)) im Bereich zwischen 50:50 und 95:5. Besonders bevorzugt liegt das Verhältnis in Gewichtsanteilen von a) zu (b)+c)) im Bereich zwischen 70:30 und 90:10.

Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Klebfolie besteht demgemäß zu 70 bis 90 Gew.-% aus einem chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethan, wobei zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans ein Hydroxyl-funktionalisiertes Polycarbonat ist und zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans eine Funktionalität größer zwei hat, und zu 30 bis 10 Gew.-% aus einem mindestens difunktionellen Epoxidharz, dem ein Härter zugemischt ist, wobei die Epoxidgruppen bei hohen Temperaturen mit dem Härter chemisch reagieren.

35

Hydroxyl-funktionalisierte Polycarbonate haben die allgemeine Formel:



- 5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> sind aliphatische Kohlenwasserstoffketten, können aber auch aromatische Kohlenwasserstofffragmente sein oder enthalten, ohne den Erfindungsgedanken zu verlassen. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> können identisch sein, können sich aber auch teilweise oder vollständig voneinander unterscheiden. Das die Polycarbonate definierende Strukturelement ist die -O-C(O)-O-Gruppierung.

10

Erfindungsgemäße hydroxyl-funktionalisierte Polycarbonate sind kommerziell zum Beispiel unter dem Produktnamen Ravecarb von der Firma Caffaro (früher: Enichem) erhältlich. Die zahlengemittelten mittleren Molekulargewichte handelsüblicher Hydroxyl-funktionalisierter Polycarbonate liegen im Bereich von 700-3300. Besonders bevorzugt ist 15 erfindungsgemäß der Bereich von 1700-2000.

Weitere Ausgangsstoffe des chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethans sind Kettenverlängerer, Vernetzer und/oder Polyisocyanate, insbesondere Di- und Triisocyanate.

20

Kettenverlängerer sind niedermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive, difunktionelle Verbindungen. Niedermolekular heißt, dass das Molekulargewicht des Kettenverlängerers deutlich kleiner ist als das zahlengemittelte mittlere Molekulargewicht des verwendeten hydroxyl-funktionalisierten Polycarbonats. Beispiele für 25 Kettenverlängerer sind 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Hydrochinon-dihydroxyethylether, Ethanolamin, N-Phenyldiethanolamin, oder m-Phenylendiamin.

- 30 Vernetzer sind niedermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit einer Funktionalität größer als zwei. Niedermolekular heißt, dass das Molekulargewicht des Vernetzers deutlich kleiner ist als das zahlengemittelte mittlere Molekulargewicht des verwendeten hydroxyl-funktionalisierten Polycarbonats. Beispiele



für Vernetzer sind Glycerin, Trimethylolpropan, Diethanolamin, Triethanolamin und/oder 1,2,4-Butantriol.

5 Polyisocyanate sind alle Stoffe, die mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül enthalten.

Erfindungsgemäße Polyisocyanate können sowohl aliphatische als auch aromatische Isocyanate sein. In Frage kommen zum Beispiel Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder m-Tetramethyl-xylen-diisocyanat (TMXDI),  
10 Gemische der genannten Isocyanate oder chemisch daraus abgeleitete Isocyanate, zum Beispiel dimerisierte, trimerisierte oder polymerisierte Typen, die beispielsweise Harnstoff-, Uretidion- oder Isocyanuratgruppen enthalten.

Ein Beispiel für eine dimerisierte Type ist das HDI-Uretidion Desmodur N 3400<sup>®</sup> der Firma Bayer. Ein Beispiel für eine trimerisierte Type ist das HDI-Isocyanurat Desmodur N  
15 3300<sup>®</sup>, ebenfalls von Bayer.

Überraschend und auch für den Fachmann nicht vorhersehbar wurde gefunden, dass sowohl eine gute Laminierfähigkeit als auch ein guter Haftungs- und Klebfestigkeitsaufbau zum Polyimid sowie allgemein zu Substraten durch eine  
20 thermische Aktivierung und Härtung ermöglicht wird, wenn das Polyurethan bereits vor der Heißlaminierung und vor der Heißhärtung vernetzt oder zumindest teilvernetzt vorliegt. Ein vernetztes oder zumindest teilvernetztes Polyurethan liegt dann vor, wenn mindestens ein Ausgangsstoff des Polyurethans eine Funktionalität größer zwei hat.

25 Demgemäß enthält das erfindungsgemäße, chemisch vernetzte oder zumindest teilvernetzte Polyurethan mindestens entweder einen Vernetzer gemäß obiger Beschreibung oder ein Polyisocyanat gemäß obiger Beschreibung mit einer Funktionalität größer zwei oder eine Kombination aus beidem.

30 Vorzugsweise liegt der anzahlmäßige Anteil der NCO-reaktiven Gruppen des Vernetzers an der Gesamtmenge der NCO-reaktiven Gruppen im Bereich zwischen 30% und 90%. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 50% bis 80%.

Analog gilt, dass der Anteil der von einem Polyisocyanat mit einer Funktionalität größer zwei herrührenden NCO-Gruppen an der Gesamtmenge der NCO-Gruppen der  
35 Ausgangsstoffe des erfindungsgemäßen, chemisch vernetzten oder zumindest

teilvernetzten Polyurethans vorzugsweise im Bereich zwischen 30% und 90%, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 50% und 80% liegt.

Das Verhältnis der Gesamtanzahl der Isocyanatgruppen zur Gesamtanzahl der isocyanatreaktiven Gruppen der Ausgangsstoffe des erfindungsgemäßen, chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethans beträgt vorzugsweise 0,8 bis 1,2. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,9 bis 1,1. Demgemäß ist es erfindungsgemäß nicht beabsichtigt, dass das vernetzte oder teilvernetzte Polyurethan eine Restfunktionalität in Form von isocyanatreaktiven Gruppen oder Isocyanatgruppen behält, die zur thermischen Aktivierung und Heißhärtung oder zur chemischen Anbindung an das Substrat genutzt werden könnte.

Um die Reaktion der Isocyanate mit den isocyanatreaktiven Gruppen, wie zum Beispiel den Hydroxyl- oder Aminogruppen zu beschleunigen, können alle dem Fachmann bekannten Katalysatoren wie zum Beispiel tertiäre Amine, bismut- oder zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden, um nur einige zu nennen.

Als Epoxidharze werden üblicherweise sowohl monomere als auch oligomere Verbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül verstanden. Dieses können Reaktionsprodukte von Glycidestern oder Epichlorhydrin mit Bisphenol A oder Bisphenol F oder Mischungen aus diesen beiden sein. Einsetzbar sind ebenfalls Epoxidnovolakharze, gewonnen durch Reaktion von Epichlorhydrin mit dem Reaktionsprodukt aus Phenolen und Formaldehyd. Auch monomere Verbindungen mit mehreren Epoxidendgruppen, die als Verdünner für Epoxidharze eingesetzt werden, sind verwendbar. Ebenfalls sind elastisch modifizierte Epoxidharze einsetzbar.

Beispiele für einige Epoxidharze sind Araldite™6010, CY-281™, ECN™1273, ECN™1280, MY 720, RD-2 von Ciba Gelgy, DER™331, 732, 736, DEN™432 von Dow Chemicals, EPON™Resin 825, 826, 828, 830, 862, 1001F, 1002F, 1003F, 1004F, etc der Firma Hexion sowie Epikote™ 815, 816, 828, 834, 1001, 1002, 1004, 1007, 1009, etc. ebenfalls von der Firma Hexion.

Kommerzielle aliphatische Epoxidharze sind zum Beispiel Vinylcyclohexandioxide wie ERL-4206, 4201, 4289 oder 0400 von Union Carbide Corp.

Elastifizierte Epoxidharze sind erhältlich von der Firma Noveon unter dem Namen Hycar. Epoxidverdünner, monomere Verbindungen mit mehreren Epoxidgruppen sind zum Beispiel Bakelite™EPD KR, EPD Z8, EPD HD, EPD WF, etc. der Bakelite AG oder Polypox R9, R12, R15, R19, R20, etc. der Firma UCCP.

5

Das Klebeband kann mehr als ein Epoxidharz enthalten, wobei bevorzugt zwei Epoxidharze verwendet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden ein festes und ein flüssiges Epoxidharz eingesetzt. Das Verhältnis in Gewichtsanteilen von festem zu flüssigem Epoxidharz liegt bevorzugt im Bereich 0,5:1 bis 4:1 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform im Bereich 1:1 bis 3:1.

10

Die Heißhärtung im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt über eine Vernetzung der Epoxidharze mit einem thermisch aktivierbaren Härter. Als mögliche Epoxidharzhärter kommen alle für diesen Zweck bekannten Verbindungen in Frage wie etwa Dicyandiamid, Dicyandiamid in Kombination mit Beschleunigern wie zum Beispiel harnstoffgruppenhaltigen Verbindungen oder Imidazol-Derivaten, Anhydride wie zum Beispiel Phthalsäureanhydrid oder substituierte Phthalsäureanhydride, Polyamide, Polyamidoamine, Polyamine, Melaminformaldehydharze, Harnstoffformaldehydharze, Phenolformaldehydharze, Polyphenole, Polysulfide, Ketimine, Novolake, carboxygruppenfunktionalisierte Polyester oder blockierte Isocyanate sowie Kombinationen der genannten Stoffe.

15

20

Des Weiteren können dem erfindungsgemäßen Klebstoff rheologische Additive zugesetzt werden, welche ein pseudoplastisches Fließverhalten der in einem Lösungsmittel gelösten Ausgangsstoffe des Polyurethans im nicht ausreagierten Zustand sowie der weiteren gelösten Ausgangsstoffe des Klebstoffs bewirken. Dieser Effekt ist gewünscht, um eine fehlerstellenfreie Beschichtung der Ausgangsstoffe des Klebstoffs auf einer antiadhäsiven Trägerfolie realisieren zu können, bevor die Ausgangsstoffe während des Verdampfens beziehungsweise nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zum Polyurethan ausreagieren.

25

Um ein geeignetes pseudoplastisches Fließverhalten der gelösten Ausgangsstoffe des Klebstoffs einzustellen, kommen alle dem Fachmann bekannten rheologischen Additive in Frage. Beispiele für rheologische Additive sind pyrogene Kieselsäuren, Schichtsilikate (Bentonite), hochmolekulare Polyamidpulver oder Rizinusölderivat-Pulver. In einer

30

bevorzugten Ausführungsform wird hydrophobierte pyrogene Kieselsäure verwendet und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform eine in einem Lösungsmittel fein vordispergierte, hydrophobierte pyrogene Kieselsäure.

5 In einer möglichen Ausführungsform enthält der Klebstoff weitere Rezeptierungsbestandteile wie zum Beispiel Füllstoffe, Alterungsschutzmittel (Antioxidantien), Lichtschutzmittel, UV-Absorber, sowie sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe.

Als Füllstoffe kommen alle bekannten Füllstoffe in Frage, wie zum Beispiel Kreide,  
10 Talkum, Bariumsulfat, Silikate, Farbpigmente oder Ruß.

Die Verwendung von Antioxidantien, Lichtschutzmitteln und UV-Absorbern ist vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig.

15 Zu den geeigneten Antioxidantien, Lichtschutzmitteln und UV-Absorbern zählen zum Beispiel sterisch gehinderte Amine, sterisch gehinderte Phenole, Triazin-Derivate, Benzotriazole, Hydrochinon-Derivate, Amine, organische Schwefelverbindungen oder organische Phosphorverbindungen sowie Kombinationen dieser Stoffe.

20 Als Lichtschutzmittel finden ferner die bei Gaechter und Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, München 1979, bei Kirk-Othmer (3.) 23, 615 bis 627, bei Encycl. Polym. Sci. Technol. 14, 125 bis 148 und bei Ullmann (4.) 8, 21; 15, 529, 676 offenbarten Verwendung.

Die Herstellung der thermisch aktivier- und härtbaren erfindungsgemäßen Klebfolie erfolgt bevorzugt in der Weise, dass diejenigen Ausgangsstoffe des Polyurethans, deren  
25 Funktionalität nicht größer als zwei ist, die also nicht zur Vernetzung beitragen, zusammen mit dem Epoxidharz beziehungsweise den Epoxidharzen, dem Härter für das Epoxidharz sowie den sonstigen Stoffen in einem Lösungsmittel, bevorzugt in Butanon, gelöst beziehungsweise fein dispergiert werden. Kurz vor der Beschichtung werden die  
30 Ausgangsstoffe des Polyurethans, deren Funktionalität größer als zwei ist, zugemischt und die nun reaktive Mischung wird auf ein antiadhäsives Medium, zum Beispiel eine antiadhäsive Folie oder ein antiadhäsiv ausgerüstetes Papier, beschichtet, das vorzugsweise durch einen Trockenkanal geführt wird, dessen Temperatureinstellung abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, der Kanallänge, dem Katalysator, der

Katalysatorkonzentration und der genauen Zusammensetzung des Polyurethans gewählt wird. Im Regelfall ist eine Durchschnittstemperatur von 80 °C bis 120 °C angemessen. Während des Durchgangs durch den Trockenkanal verdampft das Lösungsmittel, das vernetzte oder zumindest teilvernetzte Polyurethan entsteht durch chemische Reaktion und kann nach dem Trockenkanaldurchgang auf dem antiadhäsiven Medium als feste erfindungsgemäße Klebfolie aufgewickelt werden. Die Dicke der erfindungsgemäßen Klebfolie beträgt bevorzugt 15 bis 50 µm, besonders bevorzugt 20 bis 30 µm. Die Epoxidharze und der Härter für die Epoxidharze nehmen an der Reaktion während des Trockenkanaldurchgangs nicht oder nur in sehr geringem Umfang teil. Sie stehen als weiterhin reaktive Bestandteile der Klebfolie für die Aushärtung bei 180° bis 200 °C zur Verfügung.

Die erfindungsgemäße thermisch aktivier- und härtbare Klebfolie zeigt hervorragende Produkteigenschaften, die auch für den Fachmann derartig nicht vorherzusehen waren.

Die erfindungsgemäße Klebfolie ist bei Raumtemperatur nicht haftklebrig. Sie kann auf den zu verklebenden Substraten, insbesondere auf FPCs leicht hin und her geschoben werden, ohne an diesen dabei festzukleben. Sie ist genügend fest und auch in bei Dicke von nur 20 bis 30 µm genügend dimensionsstabil. Sie kann somit auch nach dem Stanzprozess vom antiadhäsiven Medium abgezogen und auf das zu verklebende Substrat gelegt werden, ohne dass es zu störenden Verformungen kommt. Die erfindungsgemäße Klebfolie ist trotz der Vernetzung oder zumindest Teilvernetzung des Polyurethans bei 110° bis 130 °C laminierbar. Sie ist geeignet zur Verklebung von flexiblen gedruckten Leiterbahnen (Flexible Printed Circuits, FPCs) zu Mehrlagenschaltungen in einem Heißhärtungsprozess bei 180 °C bis 200 °C unter einem Druck von ca. 15 bar. Dabei kommt es zur chemischen Vernetzung der Epoxidharze, und es wird gleichzeitig ein sehr fester Verbund zwischen den zu verklebenden Substraten, insbesondere Polyimid aufgebaut, der dauerhaft Bestand hat, genügend flexibel und unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit ist. Der Verbund zum Polyimid ist in der Regel so fest, dass es beim Versuch, ihn zu lösen, zum Abtrennen des Polyimids vom Kupfer kommt. Während des Heißhärtungsprozesses kommt es zu keinen Ausquetschungen der Folie aus der Klebfuge. Weiterhin ist die Klebfolie lötladbeständig und weist eine sehr gute elektrische Isolation auf.

Die erfindungsgemäße Klebfolie kann bei Raumtemperatur transportiert und gelagert werden, ohne dass die Klebleistungen im Laufe der Zeit nachlassen.

Die Klebfolie ist unter einer kurzzeitigen Temperatureinwirkung von 110 °C bis 130 °C laminierfähig. Bei Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 180 °C bis 200 °C und einem Anpressdruck von ca. 15 bar baut die Klebfolie einen chemisch vernetzen und gleichzeitig einen festen Verbund zwischen den zu verklebenden Substraten, insbesondere Polyimid auf und gewährleistet ihn dauerhaft. Sie quetscht nicht aus der Klebfuge aus. Weiterhin ist die Klebfolie lötlbadbeständig und nach der thermischen Aushärtung beständig gegen Feuchtigkeit. Sie weist eine sehr gute elektrische Isolation auf.

10

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden, ohne damit die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

15

### **Ausführungsbeispiele**

Die Beschichtungen erfolgten in den Beispielen auf einer üblichen Laborbeschichtungsanlage für kontinuierliche Beschichtungen. Die Bahnbreite betrug 50 cm. Die Beschichtungsspaltbreite wurde so eingestellt, dass die Dicke der hergestellten Folie stets 25 µm betrug. Die Länge des Wärmekanal betrug ca. 12 m. Die Temperatur im Wärmekanal war in vier Zonen einteilbar. Die erste Zone wurde auf 100 °C eingestellt, die weiteren Zonen auf 110 °C.

20

Die Durchmischung der einzelnen Stoffe, die für die Herstellung der Klebfolie zu Grunde liegenden Klebstoffs erforderlich waren, erfolgte in einem üblichen beheiz- und evakuierbaren Mischkessel.

25

In Tabelle 1 sind die zur Herstellung der Klebstoffe, die anschließend zur erfindungsgemäßen Klebfolie ausgestrichen werden, verwendeten Basismaterialien aufgeführt, und zwar jeweils mit Handelsnamen und Hersteller. Die genannten Rohstoffe sind alle frei im Handel erhältlich.

30

35

Tabelle1

Liste der Rohstoffe, die für die Herstellung der Klebstoffe gemäß den folgenden Beispiele Verwendung finden		
<i>Handelsname</i>	<i>chemische Basis</i>	<i>Hersteller/Lieferant</i>
Ravecarb 107 ®	Polycarbonatdiol, zahlengemitteltes mittleres Molekulargewicht: 1760-1950 OH-Zahl: 1080 mmol OH/kg	Caffaro
MP-Diol ®	Methylpropanediol, OH-Zahl: 22222 mmol OH/kg	Lyondell
Addolink TR ®	Trimethylolpropan, OH-Zahl: 22014 mmol OH/kg	Rhein Chemie
Glycerin	1,2,3-Propantriol, OH-Zahl: 32573 mmol OH/kg	Merck
Epikote 828 ®	flüssiges Epoxidharz auf Basis Bisphenol-A	Hexion
Epikote 1001 ®	festes Epoxidharz auf Basis Bisphenol-A	Hexion
Dyhard 100S ®	Dicyandiamid	Evonik
Coscat 83 ®	organische Bismutverbindung	C.H.Erbslöh
VP DISP MEK 5015X®	15%-ige Dispersion von Aerosil R202 in Butanon	Evonik
Vestanat IPDI ®	Isophorondiisocyanat, NCO-Zahl: 8998 mmol NCO/kg	Evonik
Desmodur N 3300®	Trimersisiertes Hexamethylendiisocyanat, NCO-Zahl 5143 mmol NCO/kg	Bayer

5

Als weiterer Prozesshilfsstoff findet noch handelsübliches Butanon Verwendung.

Im Folgenden werden 4 Rezepturen für die Herstellung des erfindungsgemäßen Klebstoffs, der zur erfindungsgemäßen Klebfolie ausgestrichenen wird, jeweils in Form einer Tabelle dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Rezepturen jeweils auf einen 100 kg-Ansatz bezogen. Das Lösungsmittel wird in die 100 kg- Berechnung nicht mit einbezogen, da es nach dem Wärmekanal durchgang verdampft und somit nicht Bestandteil der Klebfolie ist. Es ist lediglich ein Prozesshilfsstoff.

15

**Beispiel 1:**

	Ravecarb 107	43,9 kg (47,4 mol OH)
	MP-Diol	2,4 kg (53,5 mol OH)
5	Addolink TR	6,2 kg (136,5 mol OH)
	Vestanat IPDI	26,4 kg (237,5 mol NCO)
	Epikote 828	5,0 kg
	Epikote 1001	10,0 kg
	Dyhard 100S	1,0 kg
10	Coscat 83	0,1 kg
	Aerosil R202*	5,0 kg

**Summe                    100,0 kg**

- 15 \*Aerosil R202 wird in Form der 15%-igen Dispersion VP DISP MEK 5015X zugegeben.  
5,0 kg Aerosil R202 entspricht 33,34 kg der Dispersion VP DISP MEK 5015X.  
Um eine optimal streichfähige Viskosität einzustellen, wird der Mischung noch  
32 kg Butanon zugefügt.

20

Der Herstellvorgang ist folgt:

- In einem temperier- und evakuierbaren Mischer der Firma Molteni werden Ravecarb 107,  
MP-Diol, Epikote 828, Epikote 1001, Dyhard 100S und Coscat 83 für eineinhalb Stunden  
bei einer Temperierung auf 40 °C unter Vakuum vermischt. Anschließend wird die  
25 Mischung unter Rühren und angelegtem Vakuum auf Raumtemperatur heruntergekühlt.  
Bei Erreichen von Raumtemperatur wird das Vakuum mit Luft gebrochen und es werden  
die Dispersion VP DISP MEK sowie das zusätzliche Butanon zugegeben und für 10  
Minuten gemischt. Danach erfolgt die Zugabe des Isocyanats, das wiederum 40  
Minuten lang eingemischt wird. Das auf diese Weise hergestellte NCO-terminierte  
30 Prepolymer wird abgedeckt gelagert und nach einem Tag Lagerung mit Addolink TR  
abgemischt. Nach ca. einstündiger Einrührphase, wird die Mischung auf eine 50µm  
dünne, silikonisierte PET-Folie beschichtet, wobei die Spalteinstellung so zu wählen ist,  
dass nach der Trocknung ein 25µm dünner Film erhalten wird. Die anschließende  
Trocknung erfolgt im Wärmekanal bei 100° bis 110 °C wie oben angegeben.



Die klebtechnischen Eigenschaften werden mit den beschriebenen Testverfahren untersucht.

5

**Beispiel 2**

Ravecarb 107 43,9 kg (47,4 mol OH)

MP-Diol 1,6 kg (35,6 mol OH)

Addolink TR 7,0 kg (154,1 mol OH)

10 Vestanat IPDI 26,4 kg (237,5 mol NCO)

Epikote 828 5,0 kg

Epikote 1001 10,0 kg

Dyhard 100S 1,0 kg

Coscat 83 0,1 kg

15 Aerosil R202\* 5,0 kg

**Summe 100,0 kg**

20 \*Aerosil R202 wird wieder in Form der 15%-igen Dispersion VP DISP MEK 5015X zugegeben. 5,0 kg Aerosil R202 entspricht 33,34 kg der Dispersion VP DISP MEK 5015X.

Um eine optimal streichfähige Viskosität einzustellen, wird der Mischung noch 32 kg Butanon zugefügt.

25

Der Herstellvorgang ist folgt:

In einem temperier- und evakuierbaren Mischer der Firma Molteni werden Ravecarb 107, MP-Diol, Epikote 828, Epikote 1001, Dyhard 100S und Coscat 83 für eineinhalb Stunden bei einer Temperierung auf 40 °C unter Vakuum vermischt. Anschließend wird die

30 Mischung unter Rühren und angelegtem Vakuum auf Raumtemperatur heruntergekühlt.

Bei Erreichen von Raumtemperatur wird das Vakuum mit Luft gebrochen und es werden die Dispersion VP DISP MEK sowie das zusätzliche Butanon zugegeben und für 10 Minuten gemischt. Danach erfolgt die Zugabe des Isocyanats, das wiederum 40 Minuten lang eingemischt wird. Das auf diese Weise hergestellte NCO-terminierte

35 Prepolymer wird abgedeckt gelagert und nach einem Tag Lagerung mit Addolink TR

abgemischt. Nach ca. einstündiger Einrührphase, wird die Mischung auf eine 50µm dünne, silikonisierte PET-Folie beschichtet, wobei die Spalteinstellung so zu wählen ist, dass nach der Trocknung ein 25µm dünner Film erhalten wird. Die anschließende Trocknung erfolgt im Wärmekanal bei 100° bis 110 °C wie oben angegeben

- 5 Die klebtechnischen Eigenschaften werden mit den beschriebenen Testverfahren untersucht.

### Beispiel 3

10

Ravecarb 107 49,9 kg (53,9 mol OH)

Glycerin 5,0 kg (162,9 mol OH)

Vestanat IPDI 24,0 kg (216,0 mol NCO)

Epikote 828 5,0 kg

15 Epikote 1001 10,0 kg

Dyhard 100S 1,0 kg

Coscat 83 0,1 kg

Aerosil R202\* 5,0 kg

20 **Summe 100,0 kg**

\*Aerosil R202 wird wieder in Form der 15%-igen Dispersion VP DISP MEK 5015X zugegeben. 5,0 kg Aerosil R202 entspricht 33,34 kg der Dispersion VP DISP MEK 5015X.

- 25 Um eine optimal streichfähige Viskosität einzustellen, wird der Mischung noch 32 kg Butanon zugefügt.

Der Herstellvorgang ist folgt:

- 30 In einem temperier- und evakuierbaren Mischer der Firma Molteni werden Ravecarb 107, Epikote 828, Epikote 1001, Dyhard 100S und Coscat 83 für eineinhalb Stunden bei einer Temperierung auf 40 °C unter Vakuum vermischt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren und angelegtem Vakuum auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Bei Erreichen von Raumtemperatur wird das Vakuum mit Luft gebrochen und es werden die Dispersion  
35 VP DISP MEK sowie das zusätzliche Butanon zugegeben und für 10 Minuten gemischt.

Danach erfolgt die Zugabe des Isocyanats, das wiederum 40 Minuten lang eingemischt wird. Das auf diese Weise hergestellte NCO-terminierte Prepolymer wird abgedeckt gelagert und nach einem Tag Lagerung mit Glycerin abgemischt. Nach ca. einstündiger Einrührphase, wird die Mischung auf eine 50µm dünne, silikonisierte PET-Folie beschichtet, wobei die Spalteinstellung so zu wählen ist, dass nach der Trocknung ein 25µm dünner Film erhalten wird. Die anschließende Trocknung erfolgt im Wärmekanal bei 100° bis 110 °C wie oben angegeben

Die klebtechnischen Eigenschaften werden mit den beschriebenen Testverfahren untersucht.

10

**Beispiel 4:**

Ravecarb 107 49,2 kg (53,1 mol OH)

15 MP-Diol 4,8 kg (106,7 mol OH)

Vestanat IPDI 7,8 kg (70,2 mol NCO)

Desmodur N 3300 17,1 kg (87,9 mol NCO)

Epikote 828 5,0 kg

Epikote 1001 10,0 kg

20 Dyhard 100S 1,0 kg

Coscat 83 0,1 kg

Aerosil R202\* 5,0 kg

**Summe 100,0 kg**

25

\*Aerosil R202 wird wieder in Form der 15%-igen Dispersion VP DISP MEK 5015X zugegeben. 5,0 kg Aerosil R202 entspricht 33,34 kg der Dispersion VP DISP MEK 5015X.

Um eine optimal streichfähige Viskosität einzustellen, wird der Mischung noch

30 32 kg Butanon zugefügt.

Der Herstellvorgang ist folgt:

In einem temperier- und evakuierbaren Mischer der Firma Molteni werden Ravecarb 107, MP-Diol, Epikote 828, Epikote 1001, Dyhard 100S und Coscat 83 für eineinhalb

35

Stunden bei einer Temperierung auf 40 °C unter Vakuum vermischt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren und angelegtem Vakuum auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Bei Erreichen von Raumtemperatur wird das Vakuum mit Luft gebrochen und es werden die Dispersion VP DISP MEK sowie das zusätzliche Butanon zugegeben und für 10 Minuten gemischt. Danach erfolgt die Zugabe des Vestanat IPDI, das wiederum 40 Minuten lang eingemischt wird. Das auf diese Weise hergestellte OH-terminierte Prepolymer wird abgedeckt gelagert und nach einem Tag Lagerung mit Desmodur N 3300 abgemischt. Nach ca. einstündiger Einrührphase, wird die Mischung auf eine 50µm dünne, silikonisierte PET-Folie beschichtet, wobei die Spalteinstellung so zu wählen ist, dass nach der Trocknung ein 25µm dünner Film erhalten wird. Die anschließende Trocknung erfolgt im Wärmekanal bei 100° bis 110 °C wie oben angegeben

Die klebtechnischen Eigenschaften werden mit den beschriebenen Testverfahren untersucht.

15

#### Vergleichsbeispiel:

	Ravecarb 107	60,2 kg (65,0 mol OH)
20	MP-Diol	3,3 kg (73,3 mol OH)
	Vestanat IPDI	15,4 kg (138,6 mol NCO)
	Epikote 828	5,0 kg
	Epikote 1001	10,0 kg
	Dyhard 100S	1,0 kg
25	Coscat 83	0,1 kg
	Aerosil R202*	5,0 kg

**Summe**                      **100,0 kg**

30 \*Aerosil R202 wird wieder in Form der 15%-igen Dispersion VP DISP MEK 5015X zugegeben. 5,0 kg Aerosil R202 entspricht 33,34 kg der Dispersion VP DISP MEK 5015X.

Um eine optimal streichfähige Viskosität einzustellen, wird der Mischung noch 32 kg Butanon zugefügt.

35

Der Herstellvorgang ist folgt:

In einem temperier- und evakuierbaren Mischer der Firma Molteni werden Ravecarb 107, MP-Diol, Epikote 828, Epikote 1001, Dyhard 100S und Coscat 83 für eineinhalb Stunden bei einer Temperierung auf 40 °C unter Vakuum vermischt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren und angelegtem Vakuum auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Bei Erreichen von Raumtemperatur wird das Vakuum mit Luft gebrochen und es werden die Dispersion VP DISP MEK sowie das zusätzliche Butanon zugegeben und für 10 Minuten gemischt. Danach erfolgt die Zugabe des Isocyanats. Nach ca. einstündiger Einrührphase, wird die Mischung auf eine 50µm dünne, silikonisierte PET-Folie beschichtet, wobei die Spalteinstellung so zu wählen ist, dass nach der Trocknung ein 25µm dünner Film erhalten wird. Die anschließende Trocknung erfolgt im Wärmekanal bei 100° bis 110 °C wie oben angegeben

Die klebtechnischen Eigenschaften werden mit den beschriebenen Testverfahren untersucht.

### Prüfverfahren:

Zur Ausprüfung der klebtechnischen Eigenschaften der nach Beispielen 1-4 und dem Vergleichsbeispiel hergestellten Klebfolien, werden zwei flexible Leiterbahnen, bestehend aus einem Kupfer-Polyimid-Verbund, mittels der Klebfolien verklebt. Hierzu wird die Klebfolie mit einem Heißrollen-Laminator bei einer Temperatur von 100 - 120 °C Polyimid-seitig zwischen zwei Kupfer-Polyimid-Folien laminiert. Nach dem Laminiervorgang erfolgt der eigentliche Verklebungsprozeß in einer Vakuum-Heisspresse der Firma Lauffer bei 180 °C, 30 min. und 15bar Pressdruck.

#### 1) Verklebungsfestigkeit im T-Peel –Test (IPC-TM-650 2.4.9)

Die Verklebungsfestigkeiten der hitzehärtbaren Folien wurden nach Polyimid-seitiger Verklebung zweier Kupfer-Polyimid-Verbundlamine gemäß IPC-Norm im 180° Schältest ermittelt.

#### 2) Lötbadtest

Um die thermische und thermische Schockbeständigkeit der mittels der hitzehärtbaren Folien hergestellten Verbunde zu bestimmen, werden 1,5 x 12,5 cm große Prüfkörper

einem Lötmetallschwimmtest unterzogen. Die Prüfkörper werden hierbei einseitig für 10 Sekunden auf ein Bad aus geschmolzenem, auf 288 °C temperierten Lot gelegt. Nach dem Test werden die Prüfkörper optisch auf Blasenbildung hin bewertet. Der Test gilt als bestanden wenn keine Blasenbildung erkennbar ist.

5

**3) Feuchtigkeitslagerung**

Zur Bestimmung der Feuchtigkeitsbeständigkeit der Verklebungen werden die 1,5x12,5 cm großen Prüfkörper dem so genannten PCT-Test unterzogen. In diesem Test werden die Prüfkörper für 24 Stunden bei 2bar Druck in 120 °C heißem Wasserdampf gelagert.

10

Anschließend wird die Verklebungsfestigkeit im T-Peel-Test gemessen.

**4) Durchgangswiderstand (IPC-TM-650 2.5.17)**

Um eine fehlerfreie Funktionsweise der elektronischen Schaltkreise zu gewährleisten, darf es zu keinerlei Kurzschlüssen zwischen den einzelnen Schichten innerhalb des Mehrlagenaufbaus kommen. Dementsprechend muss die Klebmasse eine ausreichend hohe Isolationswirkung aufweisen. Zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes wird der Durchgangswiderstand der Klebfolie bestimmt. Die Folie wird zwischen zwei übereinander stehende Goldelektroden gelegt, die zusätzlich mit einem Gewicht belastet werden, um einen optimalen Kontakt zu gewährleisten. Bei einer angelegten Spannung von 500V wird der Widerstand gemessen und mit der gemessenen Dicke der Klebfolie in den Durchgangswiderstand mit der Einheit [ $\Omega$ m] umgerechnet.

15

20

**5) E-Modul**

Die Bestimmung des E-Moduls erfolgte nach ISO 527-1 mit den in DI EN ISO 527-2 definierten Probekörpern der Normung 5A. Die Zuggeschwindigkeit betrug 300 mm/ min.

25

**Ergebnisse:**

30 Die Ergebnisse der durchgeführten Tests sind den folgenden Tabellen zu entnehmen:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel
T-Peel Test (N/cm)	21,4	20,1	18,7	16,3	
Lötbadtest	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	Keine Lötbadbeständig-

					keit, Klebstoff fließt aus der Klebfuge
Feuchtigkeitslagerung T-Peel-Test nach PCT-Test	19,3	19,1	18,4	17,8	
Durchgangswiderstand [Ωm]	2,33*10 <sup>12</sup>	1,74*10 <sup>12</sup>	2,28*10 <sup>12</sup>	0,64*10 <sup>12</sup>	
Eigenklebrigkeit	Keine Eigenklebrigkeit	Keine Eigenklebrigkeit	Keine Eigenklebrigkeit	Keine Eigenklebrigkeit	
Laminierbarkeit bei 110 °C	laminierbar	laminierbar	laminierbar	laminierbar	
Ausquetschverhalten bei 180 °C / 15 bar /30 min	Kein Ausquetschen	Kein Ausquetschen	Kein Ausquetschen	Kein Ausquetschen	Klebfolie quetscht stark aus
Lagerstabilität ½ Jahr bei Raumtemperatur	Lager-stabil	Lager-stabil	Lager-stabil	Lager-stabil	

### Patentansprüche

1. Thermisch aktivier- und härtbare Klebfolie insbesondere für die Verklebung von elektronischen Bauteilen und flexiblen gedruckten Leiterbahnen bestehend aus einem Klebstoff, der sich zumindest zusammensetzt aus
  - a) einem chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethan,
  - b) einem mindestens difunktionellen Epoxidharz,
  - c) einem Härter für das Epoxidharz, wobei die Epoxidgruppen bei hohen Temperaturen mit dem Härter chemisch reagieren,dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans ein Hydroxyl-funktionalisiertes Polycarbonat ist und zumindest einer der Ausgangsstoffe des Polyurethans eine Funktionalität größer zwei hat.
2. Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass das Verhältnis in Gewichtsanteilen von a) zu (b)+c)) im Bereich zwischen 50:50 und 95:5, bevorzugt im Bereich zwischen 70:30 und 90:10 ist.
3. Klebfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoffe des chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethans Kettenverlängerer, Vernetzer und/oder Polyisocyanate, insbesondere Di- und Triisocyanate Verwendung finden.
4. Klebfolie nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Gesamtanzahl der Isocyanatgruppen zur Gesamtanzahl der isocyanatreaktiven Gruppen der Ausgangsstoffe des chemisch vernetzten oder zumindest teilvernetzten Polyurethans 0,8 bis 1,2. beträgt, bevorzugt 0,9 bis 1,1.
5. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzer niedermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit



einer Funktionalität größer als zwei, bevorzugt Glycerin, Trimethylolpropan, Diethanolamin, Triethanolamin und/oder 1,2,4-Butantriol Verwendung finden.

6. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass  
der anzahlmäßige Anteil der NCO-reaktiven Gruppen des oder der Vernetzer an der Gesamtmenge der NCO-reaktiven Gruppen im Bereich zwischen 30% und 90%, vorzugsweise im Bereich von 50% bis 80% liegt.
- 10 7. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
ein Polyisocyanat Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,  
Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-  
15 diisocyanat oder m-Tetramethyl-xylen-diisocyanat (TMXDI), Gemische der genannten Isocyanate oder chemisch daraus abgeleitete Isocyanate ist, bevorzugt das HDI-Uretidion Desmodur N 3400<sup>®</sup> der Firma Bayer oder das HDI-Isocyanurat Desmodur N 3300<sup>®</sup>, ebenfalls von Bayer, ist.
8. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet, dass  
der anzahlmäßige Anteil der NCO-Gruppen des Polyisocyanats mit einer Funktionalität größer als zwei an der Gesamtmenge der NCO-Gruppen im Bereich zwischen 30% und 90%, bevorzugt im Bereich von 50% bis 80% liegt.
- 25 9. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
mehr als ein Epoxidharz enthalten ist, bevorzugt zwei Epoxidharze, besonders bevorzugt ein festes und ein flüssiges Epoxidharz, wobei das Verhältnis in  
Gewichtsanteilen von festem zu flüssigem Epoxidharz bevorzugt im Bereich von 0,5:1  
30 bis 4:1 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform im Bereich 1:1 bis 3:1 liegt.
10. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
35 die Vernetzung der Epoxidharze mit einem thermisch aktivierbaren Härter erfolgt,

vorzugsweise Dicyandiamid, Dicyandiamid in Kombination mit Beschleunigern wie zum Beispiel harnstoffgruppenhaltigen Verbindungen oder Imidazol-Derivaten, Anhydride wie zum Beispiel Phthalsäureanhydrid oder substituierte Phthalsäureanhydride, Polyamide, Polyamidoamine, Polyamine, Melaminformaldehydharze, Harnstoffformaldehydharze, Phenolformaldehydharze, Polyphenole, Polysulfide, Ketimine, Novolake, carboxygruppenfunktionalisierte Polyester oder blockierte Isocyanate sowie Kombinationen der genannten Stoffe.

11. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

rheologischen Additive vorhanden sind, vorzugsweise pyrogene Kieselsäuren, Schichtsilikate (Bentonite), hochmolekulare Polyamidpulver oder Rizinusölderivat-Pulver, besonders bevorzugt hydrophobierte pyrogene Kieselsäure, ganz besonders bevorzugt eine in einem Lösungsmittel fein vordispersierte, hydrophobierte pyrogene Kieselsäure.

12. Klebfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

weitere Rezeptierungsbestandteile wie zum Beispiel Füllstoffe, Alterungsschutzmittel (Antioxidantien), Lichtschutzmittel, UV-Absorber, sowie sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden sind.

13. Verwendung einer Klebfolie nach zumindest einem der vorigen Ansprüche zur Verklebung von elektronischen Bauteilen und/oder von flexiblen gedruckten Schaltungen (FPCs).

14. Verwendung einer Klebfolie nach zumindest einem der vorigen Ansprüche zur Verklebung auf Polyimid.

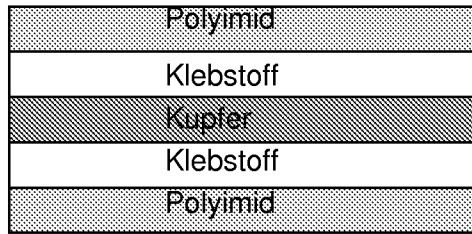


Fig. 1

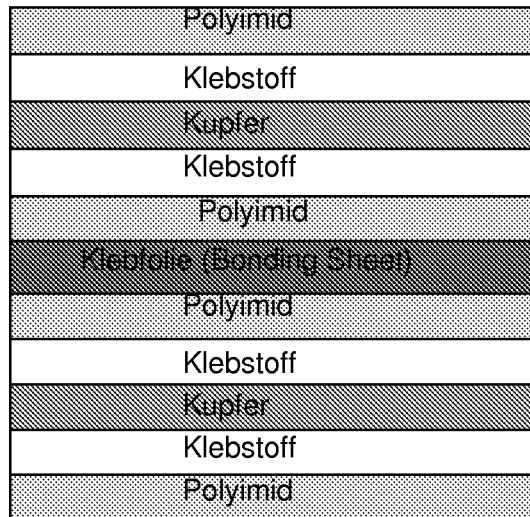


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/050866

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C09J7/02

*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

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.
A	DE 103 24 737 A1 (TESA AG [DE]) 30 December 2004 (2004-12-30) cited in the application the whole document -----	1-14
A	US 2004/219193 A1 (ABE HIDETOSHI [JP] ET AL) 4 November 2004 (2004-11-04) the whole document -----	1-14
A	DATABASE WPI Week 200407 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-065075 XP002521812 & JP 2003 171477 A (KANSAI PAINT CO LTD) 20 June 2003 (2003-06-20) abstract -----	1-14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>* &amp; * document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>31 März 2009</b>	Date of mailing of the international search report  <b>14/04/2009</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Ellrich, Klaus</b>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/050866

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 199830 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-343372 XP002521813 & JP 10 130400 A (HITACHI CHEM CO LTD) 19 May 1998 (1998-05-19) abstract  -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/050866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10324737	A1	30-12-2004	NONE
US 2004219193	A1	04-11-2004	NONE
JP 2003171477	A	20-06-2003	NONE
JP 10130400	A	19-05-1998	NONE

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050866

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C09J7/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C09J		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 103 24 737 A1 (TESA AG [DE]) 30. Dezember 2004 (2004-12-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
A	US 2004/219193 A1 (ABE HIDETOSHI [JP] ET AL) 4. November 2004 (2004-11-04) das ganze Dokument	1-14
A	DATABASE WPI Week 200407 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-065075 XP002521812 & JP 2003 171477 A (KANSAI PAINT CO LTD) 20. Juni 2003 (2003-06-20) Zusammenfassung	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		
*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
31. März 2009		14/04/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ellrich, Klaus

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050866

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 199830 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-343372 XP002521813 & JP 10 130400 A (HITACHI CHEM CO LTD) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Zusammenfassung -----	1-14



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10324737	A1	30-12-2004	KEINE
US 2004219193	A1	04-11-2004	KEINE
JP 2003171477	A	20-06-2003	KEINE
JP 10130400	A	19-05-1998	KEINE