



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105456**

⑲ NL

⑤4 **Door verhitting hardbare geleidende inkt.**

⑤1 Int.Cl³.: C09D 11/10, C08G 75/00, C09D 5/24// H05K3/00.

⑦1 Aanvrager: W.R. Grace & Co. te New York.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8105456.

②2 Ingediend 3 december 1981.

③2 Voorrang vanaf 5 maart 1981.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 241144 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 oktober 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Door verhitting hardbare geleidende inkt.

De uitvinding heeft betrekking op een oplos-
middelvrij, scherm-drukbaar, door verhitting hardbaar, geleidend
inktprodukt.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een
5 werkwijze voor de vorming van weerstanden of geleiders op substra-
ten onder vorming van circuitplaten en elektronische membraan-
toetsenborden.

Ten einde een technisch aanvaardbare, oplosmid-
delvrije, scherm-drukbaar, door verhitting hardbare geleidende
10 inkt te verkrijgen moet voldaan worden aan verscheidene parameters,
namelijk

1) de inkt moet scherm-drukbaar zijn, d.w.z. de
juiste viskositeit en andere rheologische eigenschappen, zoals
thixotropie, bezitten,

15 2) de inkt moet, wanneer deze gehard is, goed
vasthechten aan het substraat,

3) de geharde geleidende inkt moet een voldoende
flexibiliteit bezitten voor gebruik daarvan op buigzame sub-
straten, zoals Mylar,

20 4) de geharde inkt moet elektrisch geleidend
zijn,

5) de inkt moet snel hardend zijn, d.w.z. in
minder dan 30 minuten,

6) de inkt moet eveneens harden bij lage tempe-
25 raturen, d.w.z. beneden ongeveer 200° C, omdat boven deze tempera-
tuur vele substraten worden vervormd, en

7) het geleidende inktprodukt moet een goede
opslaglevensduur bezitten.

Geleidende bekledingen zijn in de techniek be-
30 kend.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.412.043 be-

schrijft een elektrisch geleidend harsprodukt, dat in hoofdzaak bestaat uit zilvervlokken, harsachtig bindmiddel en fijnverdeeld inert vulmiddel in gespecificeerde gewichtsverhoudingen. Daarin is een harsachtig bindmiddel een epoxyharssysteem, dat gehard
5 wordt door toevoeging van een amine-hardingsmiddel bij enigszins verhoogde temperaturen.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.746.622 beschrijft elektrisch geleidende bekledingen, bevattende zekere epoxyharsen, deeltjes van sterk polymeer met carboxy-, hydroxy-,
10 amino- of isocyanaatsubstituenten, die samen harden met het epoxyhars, fijnverdeelde metaaldeeltjes en een hardingsmiddel voor het epoxyhars. De harding wordt bewerkstelligd door verhitting van het produkt op temperaturen van 125° C of hoger.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.968.056 beschrijft een door bestraling hardbare inkt, bevattende een deeltjesvormig elektrisch geleidend metaalbevattend materiaal in combinatie met een organisch hars-bindmiddel, welke wordt omgezet in een geleidende bekleding op het oppervlak van een substraat door blootstelling aan ofwel actinische ofwel ioniserende straling.

Re 30.274 beschrijft een circuitplaat voor de
20 aktivering van hogevoltage-flitslampen, welke plaat omvat een niet-geleidend, thermoplastisch substraat met een patroonvormige elektrisch geleidende bekleding op een van de oppervlakken daarvan, die een elektrisch circuit voor de flitslampen bepaalt, welke
25 bekleding omvat een organische harsmatrix, hardbaar door UV-straling, en een deeltjesvormig elektrisch geleidend materiaal, gekozen uit een deeltjesvormig elektrisch geleidend metaal en een deeltjesvormig elektrisch geleidend metaal bevattend materiaal, waaronder mengsels daarvan, waarbij niet meer dan tot ongeveer 15 gew.% van
30 het deeltjesvormige elektrisch geleidende materiaal een aspektverhouding van diameter tot dikte van een waarde groter dan 20 bezit.

Uit het Amerikaanse octrooischrift 4.020.233 is het eveneens bekend geharde polythioethers te vormen door men-
35 ging van een produkt, bevattende een ethenisch onverzadigde ver-

binding, die ten minste twee onverzadigde koolstof-koolstof-bindingen per molecuul bevat, een polythiol, die ten minste twee thiolgroepen per molecuul bevat, een fotoinitiator en een katalytische hoeveelheid van een pinacol, en daarnavolgende blootstelling van
5 het mengsel aan UV-straling en verhitting.

Uit het Amerikaanse octrooischrift 3.662.023 is het verder bekend een geharde polythioether te vormen uit een produkt, dat in hoofdzaak bestaat uit een polyeen met allyl-eindgroepen, een polythiol en een chemisch vrijeradikaalvormend middel,
10 zoals een organisch peroxyde.

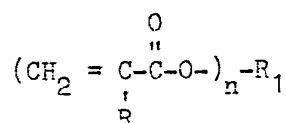
Bovendien is het uit het Amerikaanse octrooischrift 4.008.341 bekend een geharde polythioether te vormen uit een produkt, dat hardbaar is in tegenwoordigheid van een vrijeradikaalvormend middel, bijvoorbeeld een peroxyde, welk produkt
15 een polyeen met acrylaat-eindgroepen en een polythiol bevat.

Een doel van de onderhavige uitvinding is de bereiding van een geleidende inkt, die oplosmiddelvrij is. Een ander doel van de uitvinding is de bereiding van een geleidende inkt, die scherm-drukbaar is. Een verder doel van de uitvinding is
20 de bereiding van een geleidende inkt, die door verhitting hardbaar is. Eveneens is het een doel van de uitvinding te voorzien in een werkwijze, onder toepassing waarvan een geleidend produkt kan worden gevormd op een substraat onder toepassing van een scherm-drukprocedure. Andere doeleinden zullen duidelijk worden uit de
25 onderstaande beschrijving.

De uitvinding heeft betrekking op een oplosmiddelvrij, scherm-drukbaar, door verhitting hardbaar geleidend inktprodukt, omvattende

(1) een ethenisch onverzadigd lid van de groep,
30 bestaande uit

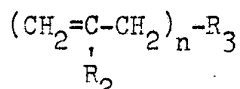
(a) een vloeibaar, ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule:



waarin R voorstelt H of CH_3 , R_1 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is,

(b) een polythiol in combinatie met (a),

(c) een polythiol in combinatie met een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule



waarin R_2 voorstelt H of CH_3 , R_3 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is, en

(d) mengsels van (a), (b) en (c),

(2) een thermische initiator en

(3) een elektrisch geleidend materiaal.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor de vorming van een elektrisch geleidend circuit op een substraat, welke werkwijze omvat het scherm-drukken in een gewenst patroon van het bovengenoemde geleidende inktprodukt op een substraat en het vervolgens blootstellen van dit bedrukte substraat aan een verhitting gedurende een voldoende lange tijd om een gehard geleidend inktpatroon op dit substraat te vormen.

Het elektrisch geleidende materiaal kan in de vorm zijn van deeltjes, bolletjes, kralen, poeder, vezels, vlokken of mengsels daarvan. Onder de hier gebruikte uitdrukking "elektrisch geleidend materiaal" wordt verstaan het elektrische geleidende materiaal als zodanig, waarbij dit niet het substraat omvat, waarop het door bekleding kan zijn aangebracht. Behalve de edelmetalen en met edelmetaal beklede substraten, die gebruikt kunnen worden als elektrisch geleidend materiaal, kunnen ook andere metalen, zoals koper, aluminium, ijzer, nikkel en zink worden gebruikt. Eveneens bruikbaar zijn met zilver beklede glasbolletjes, soms aangeduid als "kralen", die een gemiddelde diameter van ongeveer 6-125 mikron bezitten. Deze materialen worden vervaardigd uit glasbolletjes, die gewoonlijk worden gebruikt als reflektieve vulmaterialen, en zijn in de handel verkrijgbaar. Verder kunnen glasvezels, bekleed met zilver, koper of nikkel, zoals beschreven in

het Franse octrooischrift 1.531.272, eveneens worden toegepast. Het volgens de uitvinding bruikbare elektrisch geleidende materiaal omvat eveneens roet en grafiet.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding ligt
 5 de hoeveelheid elektrisch geleidend materiaal, die nodig is ter verkrijging van een geleidingsvermogen, in het traject van 6-97 gew.% van het gebruikte geleidende inktprodukt en bij voorkeur in het traject van 65-85 gew.% op dezelfde basis. De bruikbare geharde inkt dikten kunnen variëren van ongeveer 0,05-20 mil of meer,
 10 waarbij het voorkeurstraject 0,5-5 mil bedraagt.

Het volgens de uitvinding gebruikte elektrisch geleidende materiaal kan worden gebruikt in de variërende afmetingen in afhankelijkheid van de vorm daarvan. Ter verkrijging van de beste resultaten dient de hoofdafmeting van het elektrisch geleidende materiaal niet groter te zijn dan ongeveer 75 mikron. Bij
 15 voorkeur bezit het elektrisch geleidende materiaal een hoofdafmeting in het traject van 10-60 mikron.

De oplosmiddelvrije, hardbare, reaktieve vloeibare organische harsen, die volgens de uitvinding worden gebruikt
 20 als matrix voor het elektrisch geleidende materiaal, omvatten maar zijn niet beperkt tot ten minste één ethenisch onverzadigd polyeen-lid van de groep, die bestaat uit

(a) een vloeibaar, ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule



waarin R voorstelt H of CH_3 , R_1 voorstelt een organisch gedeelte en n 2-4 is, ofwel als zodanig ofwel in combinatie met een poly-
 30 thiol,

(b) een polythiol in combinatie met een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule



waarin R_2 voorstelt H of CH_3 , R_3 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is, en

(c) mengsels van (a) en (b).

Hoewel de bovengenoemde organische harsproduk-
ten als zodanig bruikbaar zijn voor de vorming van matrices kunnen
5 zij eveneens worden gebruikt in combinatie met gebruikelijke co-
polymeriseerbare monomere verbindingen of reaktieve verdunnings-
middelen. Het mengsel van het produkt volgens de uitvinding met
andere monomeren wordt gewoonlijk gebruikt voor het regelen van de
10 viskositeit en andere aanbrengingsvariabelen, zoals de hardings-
snelheid zowel als de tenslotte verkregen film- of bekledingseigen-
schappen, zoals hardheid en flexibiliteit. Deze reaktieve verdun-
ningsmiddelen samen met het lid uit de ethenisch onverzadigde
groep reageren bij een blootstelling aan verhitting onder vorming
15 van copolymeren met elkaar of met het polythiol onder vorming van
polythioethers. Voorbeelden van gebruikelijke copolymeriseerbare
verbindingen, die bruikbaar zijn als reaktieve verdunningsmiddelen,
omvatten maar zijn niet beperkt tot mono- en polyfunktionele
acrylzuuresters, bijvoorbeeld hexaandioldiacrylaat, trimethylol-
20 propaantriacrylaat, mono- en polyfunktionele methacrylzuuresters,
bijvoorbeeld geëthoxyleerd bisfenol A dimethacrylaat, styreen,
vinyltolueen, acrylonitril, methacrylonitril, vinylacetaat, vinyl-
pyrrolidon, vinylchloride, vinylideen, divinylbenzeen, di(vinyl-
fenyl)carbonaat, diallylfthalaat, diallylcarbonaat, allylacetaat,
25 diethyleenglycoldiallylether, di-(allylphenyl)carbonaat, diallyl-
furmaraat, triallylisocyanuraat, triallylcyanuraat, diallylchloren-
daat, diallylmaleaat en onverzadigde polyesteren en mengsels daar-
van. Onder "onverzadigde polyesteren" worden hier verstaan de ge-
bruikelijke polykondensatieprodukten, die bestaan uit ester-achtig
30 gebonden resten van veelwaardige, in het bijzonder tweewaardige,
alkoholen, zowel als mogelijk eveneens resten van eenwaardige
alkoholen en/of eenwaardige carbonzuren, waarbij de resten ten
minste gedeltelijk onverzadigde groepen moeten bevatten. Voorbeel-
den van zuren zijn maleïnezuur, fumaarzuur, itaconzuur, mesacon-
35 zuur, citraconzuur, barnsteenzuur, glutaarzuur, adipinezuur,

fthaalzuur, tetrachloorfthaalzuur, hexachloorendomethyleentetra-
hydrofthaalzuur, trimellietzuur, benzoëzuur, lijnzaadolievetzuur,
en ricinoleïne-vetzuur en mengsels daarvan. Voorbeelden van alko-
hollen zijn ethyleenglycol, diethyleenglycol, propaan-, butaan- en
5 hexaandiolen, trimethylolpropaan, pentaerythritol, butanol en
tetrahydrofurfurylalkohol.

De reaktieve verdunningsmiddelen kunnen aan het
systeem worden toegevoegd in hoeveelheden van tot 90 gew.% van het
organische hars en bij voorkeur van 10-50 gew.% op dezelfde basis.

10 De volgens de uitvinding gebruikte thermische
initiators worden gekozen uit gesubstitueerde of ongesubstitueerde
pinacolen, azoverbindingen en organische peroxyden.

De bruikbare organische peroxyden bezitten de
algemene formule:



waarin $n = 0$ of 1 , R onafhankelijk wordt gekozen uit waterstof,
aryl, alkyl, arylcarbonyl, alkarylcarbonyl, aralkylcarbonyl en
alkylcarbonyl en R_1 voorstelt alkyl of aryl, waarbij de alkyl-
groepen 1-20 koolstofatomen bevatten.

20 Voorbeelden van bruikbare organische peroxyden
omvatten maar zijn niet beperkt tot 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl-
peroxy)-hexaan, 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzeen, 1,3-bis-
(cumylperoxyisopropyl)benzeen, 2,4-dichloorbenzoylperoxyde,
caprylperoxyde, lauroylperoxyde, t-butylperoxyisobutyraat,
25 benzoylperoxyde, p-chloorbenzoylperoxyde, hydroxyheptylperoxyde,
di-t-butylldiperfthalaat, t-butylperacetaat, t-butylperbenzooat,
dicumylperoxyde, 1,1-di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexaan
en di-t-butylperoxyde.

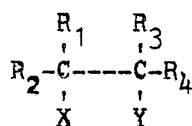
Het organische peroxyde wordt aan het produkt
30 toegevoegd in een hoeveelheid van 0,01-10 gew.% en bij voorkeur
0,1-5 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het lid van de ethenisch
overzadigde groep.

Voorbeelden van bruikbare azoverbindingen om-
vatten maar zijn niet beperkt tot in de handel verkrijgbare ver-
35 bindingen, zoals 2-t-butylazo-2-cyanopropaan, 2,2'-azobis(2,4-

dimethyl-4-methoxyvaleronitril), 2,2'-azobis(isobutyronitril), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitril) en 1,1'-azobis-(cyclohexaan-carbonitril).

De azoverbinding wordt aan het produkt toege-
 5 voegd in een hoeveelheid van 0,001-5 gew.% en bij voorkeur 0,01-2
 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het lid van de ethenisch onver-
 zadigde groep.

De gesubstitueerde of ongesubstitueerde pinaco-
 len, die volgens de uitvinding bruikbaar zijn als thermische ini-
 10 tiator, bezitten de algemene formule:



waarin R_1 en R_3 , die gelijk of verschillend zijn, voorstellen ge-
 15 substitueerde of ongesubstitueerde aromatische resten, R_2 en R_4
 voorstellen gesubstitueerde of ongesubstitueerde alifatische of
 aromatische resten en X en Y, die gelijk of verschillend kunnen
 zijn, voorstellen hydroxyl, alkoxy of aryloxy.

Voorkeurspinacolen zijn die, waarin R_1 , R_2 , R_3
 20 en R_4 aromatische resten, in het bijzonder fenylresten, en X en
 Y hydroxyl zijn.

Voorbeelden van deze groep van verbindingen om-
 vatten maar zijn niet beperkt tot benzopinacol, 4,4'-dichloor-
 benzopinacol, 4,4'-dibroombenzopinacol, 4,4'-dijoodbenzopinacol,
 25 4,4',4'',4'''-tetrachloorbenzopinacol, 2,4-2',4'-tetrachloorbenzo-
 pinacol, 4,4'-dimethylbenzopinacol, 3,3'-dimethylbenzopinacol,
 2,2'-dimethylbenzopinacol, 3,4-3',4'-tetramethylbenzopinacol,
 4,4'-dimethoxybenzopinacol, 4,4',4'',4'''-tetramethoxybenzopinacol,
 4,4'-difenylbenzopinacol, 4,4'-dichloor-4'',4'''-dimethylbenzopina-
 30 col, 4,4'-dimethyl-4'',4'''-difenylbenzopinacol, xanthonpinacol,
 fluorenonpinacol, acetofenonpinacol, 4,4'-dimethylacetofenonpina-
 col, 4,4'-dichlooracetofenonpinacol, 1,1,2-trifenylpropan-1,2-
 diol, 1,2,3,4-tetrafenylbutaan-2,3-diol, 1,2-difenylcyclobutaan-
 1,2-diol, propiofenonpinacol, 4,4'-dimethylpropiofenonpinacol,
 35 2,2'-ethyl-3,3'-dimethoxypropiofenonpinacol, 1,1,1,4,4,4-hexa-

fluor-2,3-difenylobutaan-2,3-diol.

Als verdere verbindingen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden genoemd benzopinacol-monomethylether, benzopinacol-monofenylether, benzopinacol-monoisopropylether, 5 benzopinacol-monoisobutylether, benzopinacol-mono(diethoxymethyl)-ether en dergelijke.

Het pinacol wordt aan het produkt toegevoegd in hoeveelheden van 0,01-10 gew.% en bij voorkeur 0,1-5 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het organische hars en polythiol.

10 De thermische initiator kan op verschillende manieren aan het systeem worden toegevoegd. Dat wil zeggen dat de thermische initiator als zodanig kan worden gemengd met het organische hars. Bovendien kan deze worden gemengd met het polythiol en worden toegevoegd aan het organische hars. Verder kan de thermi- 15 sche initiator worden opgelost of gesuspenderd in het reaktieve verdunningsmiddel of in algemeen bekende, in de handel verkrijgbare oplosmiddelen, zoals dibutylfthalaat, ketonen, bijvoorbeeld aceton en methylethylketon, of gechlloreerde koolwaterstoffen, zoals methyleenchloride, en vervolgens aan het systeem worden toege- 20 voegd.

Bij de uitvoering van de onderhavige uitvinding is het soms noodzakelijk een polythiol toe te voegen aan het produkt alvorens de harding te bewerkstelligen. Dit geldt in het bijzonder wanneer de ethenische onverzadiging in het organische 25 hars (hieronder nu en dan aangeduid als een polyeen) een allylgroep is. In dit geval wordt gedurende de hardingstrap het polythiol geaddeerd via de dubbelbinding van de allylgroep, hetgeen resulteert in vaste geharde materialen in een technisch aanvaardbare tijdsperiode. In het geval, waarin de ethenische onverzadiging in het polyeen een acryl- of methacrylgroep is, resulteert 30 de toevoeging van een polythiol aan het systeem, hoewel niet noodzakelijk, in een volledig gehard hars en wordt het optreden van een kleverig oppervlak als gevolg van de remming van de harding door lucht uitgesloten.

35 De hier gebruikte uitdrukking "polythiolen"

heeft betrekking op eenvoudige of complexe organische verbindingen met een veelheid van zijdelingse of eindstandige funktionele SH-groepen per gemiddeld molecuul.

Gemiddeld moeten de polythiolen 2 of meer SH-groepen per molecuul bevatten en gewoonlijk een viskositeitstrajekt bezitten van enigszins boven 0 tot 20.000.000 centipoises (cps) bij 70° C, zoals gemeten met behulp van een Brookfield Viscometer. De hier gebruikte uitdrukking "polythiolen" omvat materialen, die in tegenwoordigheid van een inert oplosmiddel, waterige dispersie of plastificeermiddel vallen binnen het hierboven aangegeven viskositeitstrajekt bij 70° C. Bij de onderhavige uitvinding bruikbare thiolen bezitten gewoonlijk molekulgewichten in het trajekt van 94-20.000 en bij voorkeur 100-10.000.

De bij de onderhavige uitvinding bruikbare polythiolen kunnen bijvoorbeeld die zijn met de algemene formule $R_8-(SH)_n$, waarin n ten minste 2 is en R_8 voorstelt een veelwaardig organisch gedeelte, dat vrij is van een reaktieve koolstof-koolstof-onverzadiging. Aldus kan R_8 cyclische groepen en kleine hoeveelheden heteroatomen, zoals N, S, P of O, bevatten, maar R_8 bevat voornamelijk koolstof-waterstof-, koolstof-zuurstof- of silicium-zuurstof-bevattende ketenbindingen, die vrij zijn van iedere reaktieve koolstof-koolstof-onverzadiging.

Een groep van polythiolen, die bij de onderhavige uitvinding bruikbaar zijn met polyenen ter verkrijging van in hoofdzaak reukloze polythioether-produkten, zijn esters van thiol-bevattende zuren met de algemene formule $HS-R_9-COOH$, waarin R_9 voorstelt een organisch gedeelte, dat geen "reaktieve" koolstof-koolstof-onverzadiging bevat, met polyhydroxyverbindingen met de algemene formule $R_{10}-(OH)_n$, waarin R_{10} voorstelt een organisch gedeelte, dat geen "reaktieve" koolstof-koolstof-onverzadiging bevat, en waarin n 2 of groter is. Deze componenten zullen onder geschikte omstandigheden reageren onder vorming van een polythiol met de algemene formule



waarin R_9 en R_{10} voorstellen organische gedeelten, die geen "reaktieve" koolstof-koolstof-onverzadiging bevatten, en waarin n 2 of groter is.

Zekere polythiolen, zoals de alifatische mono-
5 mere polythiolen (ethaandithiol, hexamethyleendithiol, decamethyleendithiol, tolyleen-2.4-dithiol, etc.) en sommige polymere polythiolen, zoals een thiol-eindgroepen bevattend ethylcyclohexyldi-
mercaptanpolymeer, etc., en analoge polythiolen, die gebruikelijk
zijn en gewoonlijk op technische schaal worden gesynthetiseerd,
10 zijn, hoewel zij onaangename geuren bezitten, bij deze uitvinding
bruikbaar, maar vele van de eindprodukten worden niet algemeen
aanvaard uit praktisch en kommercieel oogpunt. Voorbeelden van
polythiolverbindingen, die bij deze uitvinding de voorkeur genie-
ten vanwege hun betrekkelijk laag geurniveau, omvatten maar zijn
15 niet beperkt tot esters van thioglycolzuur ($HS-CH_2COOH$), alfa-
mercaptopropionzuur ($HS-CH(CH_3)-COOH$) en beta-mercaptopropionzuur
($HS-CH_2CH_2COOH$) met polyhydroxyverbindingen, zoals glycolen, tri-
olen, tetraolen, pentaolen, hexaolen, etc.. Specifieke voorbeelden
van de voorkeurspolythiolen omvatten maar zijn niet beperkt tot
20 ethyleenglycol-bis(thioglycolaat), ethyleenglycol-bis(beta-mercapto-
propionaat), trimethylolpropaan-tris(thioglycolaat), trimethylol-
propaan-tris(beta-mercaptopropionaat), pentaerythritol-tetrakis-
(thioglycolaat) en pentaerythritol-tetrakis(beta-mercaptopropio-
naat), die alle in de handel verkrijgbaar zijn. Een specifiek
25 voorbeeld van een vermeld polymeerpolythiol is polypropyleenether-
glycol-bis(beta-mercaptopropionaat), dat bereid wordt uit poly-
propyleenetherglycol (bijvoorbeeld Pluracol P2010, Wyandotte Chemi-
cal Corp.) en beta-mercaptopropionzuur door verestering.

Verdere bij de uitvinding bruikbare polythiolen
30 ter verkrijging van geharde vaste polythioetherprodukten met het
polyeen bij verhitting in tegenwoordigheid van een thermische ini-
tiator omvatten de mercaptoesterderivaten van styreen-allylalkohol-
copolymeren als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift
3.904.499 en de isocyanuraat-bevattende polythiolen als beschreven
35 in het Amerikaanse octrooischrift 3.676.440 en vloeibare thiol-

eindgroepen bevattende polymeren, bereid volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.258.495. Een voorbeeld van het bovengenoemde laatste type vloeibare thiol-eindgroepen bevattende polymeer is CAPCURE 3-800, dat in de handel wordt gebracht door Diamond

5 Shamrock Chemical Company.

De voorkeurspolythiolverbindingen worden gekarakteriseerd door een aanvankelijk laag niveau van een mercaptanachtige reuk en geven na de reactie in hoofdzaak reukloze polythioether-eindprodukten, die bruikbare matrices zijn voor elektrisch geleidend materiaal.

In het geval van een polythiol in combinatie met allylische polyenen bedraagt de molverhouding van thiol/eengroepen voor de bereiding van het hardbare produkt vanaf 0,2/1 tot ongeveer 2/1 en wenselijk ongeveer 0,75/1 tot ongeveer 1,5/1.

15 In het geval van een polythiol in combinatie met acrylische componenten bedraagt de molverhouding van thiol/eengroepen voor de bereiding van het hardbare produkt vanaf 0,01/1 tot ongeveer 1/1 en wenselijk ongeveer 0,02/1 tot ongeveer 0,5/1.

Voor de harding worden de polyeen- en polythiolkomponenten op een geschikte wijze gemengd ten einde een homogeen vloeibaar hardbaar mengsel te vormen. Aldus kunnen de polyeen- en polythiol-reaktiekomponenten zonder de noodzakelijkheid van de toepassing van een oplosmiddel bij kamertemperatuur of enigszins verhoogde temperaturen tot ongeveer 40° C worden gemengd wanneer een van de componenten een vaste stof is of desgewenst kunnen de reaktiekomponenten worden opgelost in een geschikt oplosmiddel en kan vervolgens, alvorens de harding te bewerkstelligen, het oplosmiddel onder toepassing van geschikte middelen, zoals door verdamping, worden verwijderd.

30 Het zal duidelijk zijn dat, ter verkrijging van de maximale sterkte, oplosmiddel-bestendigheid, kruipbestendigheid, hittebestendigheid en vrijheid van kleverigheid de reaktiekomponenten, bestaande uit de polyenen en polythiolen volgens de uitvinding, op zodanige wijze worden gerecepteerd, dat vaste, verknoopte, een driedimensionaal netwerk bevattende polythioether-



polymeersystemen bij de harding worden verkregen. Ten einde een dergelijke oneindige netwerk-vorming te bewerkstelligen moeten de afzonderlijke polyenen en polythiolen een funktionaliteit van ten minste 2 bezitten en moet de som van de funktionaliteiten van de

5 polyeen- en polythiolcomponenten altijd groter zijn dan 4. Mengsels van de polyenen en de polythiolen, die de genoemde funktionaliteit bevatten, zijn eveneens bruikbaar bij de onderhavige uitvinding. De produkten volgens de uitvinding kunnen desgewenst toevoegsels bevatten, zoals antioxydantia, remstoffen, vulmiddelen,

10 antistatische middelen, vlamvertragende middelen, verdikkingsmiddelen, thixotrope middelen, oppervlakteactieve middelen, viskositeitmodificerende middelen, plastificeermiddelen, kleverigmakende middelen, en dergelijke, en de toepassing daarvan valt binnen het raam van de uitvinding. Dergelijke toevoegsels worden

15 gewoonlijk voorgemengd met de ethenisch onverzadigde verbinding voor of gedurende de mengtrap. Bruikbare vulmiddelen, die aan het systeem kunnen worden toegevoegd ten einde de kosten te verminderen, omvatten natuurlijke en synthetische harsen, glasvezels, houtmeel, klei, silica, aluminiumoxyde, carbonaten, oxyden, hydroxyden,

20 silicaten, glasvlokken, boraten, fosfaten, diatomeeënaarde, talk, kaolien, bariumsulfaat, calciumsulfaat, calciumcarbonaat en dergelijke. De bovengenoemde toevoegsels kunnen aanwezig zijn in hoeveelheden van tot 500 delen of meer per 100 delen van het organische hars op gewichtsbasis en bij voorkeur ongeveer 0,005-300

25 delen op dezelfde basis.

Bovendien kunnen gebruikelijke UV-stabilisatoren, maskeermiddelen en antioxydantia, zoals hydrochinon, pyrogallol, fosforig zuur, trifenylfosfine, tert.-butylhydrochinon, tert.-butylcatechol, p-benzochinon, 2,5-difenybenzochinon, 2,6-

30 di-tert.-butyl-p-cresol, etc., aan het systeem worden toegevoegd in gebruikelijke hoeveelheden, die variëren van 0,001-2,0 gew.% van het organische hars.

De verhittingstrap onder gebruikmaking van een thermische initiator ten einde het organische hars, bevattende het

35 elektrisch geleidende materiaal, te harden wordt gewoonlijk uitge-



8105456

voerd gedurende een periode van 1-30 minuten bij een temperatuur van 80-200° C, bij voorkeur 110-170° C, welke omstandigheden voldoende zijn voor een volledige harding van het produkt tot een vast produkt.

- 5 De uitvinding wordt verder toegelicht maar niet beperkt door de volgende voorbeelden, waarin, tenzij anders is aangegeven, de delen en percentages gewichtsdelen en gewichtsperecentages zijn.

Voorbeeld I

- 10 In een rondbodemkolf van 5 liter, voorzien van roerder, thermometer, (Graham (spiraal)koeler en druppeltrechter, werden gebracht 1.164 g herdestilleerd, in de handel verkrijgbaar diallylamine. De kolf werd gespoeld met stikstof en gedurende de reactie in een stikstofatmosfeer gehouden. De kolf werd onder roeren op 80° C
- 15 verhit en 1.940 g Bisfenol A diglycidylether-type epoxyhars, in de handel gebracht door Shell Chemical Co. onder de handelsnaam "EPON 828", werden langzaam toegevoegd aan de kolf via de druppeltrechter over een periode van 2 uren, terwijl de kolf op een temperatuur van 80-90° C werd gehouden. Nadat de toevoeging was voltooid werd het roeren en verhitten op 80-90° C nog gedurende 4
- 20 uren voortgezet. De overmaat diallylamine (194 g) werd in vakuo bij 90° C en 1-10 mm Hg gestript. Men verkreeg het epoxy-tetraeen-produkt, d.w.z. het produkt met de op het formuleblad aangegeven formule 1, in een hoeveelheid van 2.910 g en dit produkt zal
- 25 hieronder worden aangeduid als voorpolymeer A.

Voorbeeld II

- Aan een mengsel van 30,035 delen methyleen-bis (cyclohexylisocyaan), bevattende 0,028 delen stanno-octoaat en 0,506 delen trifenylfosfiet, werden 15,321 delen hydroxypropyl-
- 30 acrylaat toegevoegd. Na 2 uren bij 50° C werden 0,020 delen hydrochinonmonomethylether, 0,027 delen stanno-octoaat en 24,50 delen hexaandiol diacrylaat toegevoegd, gevolgd door 29,562 delen Pluracol TP-740 (een triol met een molekulgewicht van 730, verkregen door reactie van trimethylolpropan met propyleenoxyde).
- 35 Na 1 uur bij 80° C had het isocyaan-gehalte een waarde van 0

bereikt. Het resulterende produkt bevat ongeveer 75% van een urethantriacrylaat-oligomeer, d.w.z. een produkt met de op het formuleblad aangegeven formule 2, waarin

$$\frac{x + y + z}{3} = 3 \text{ tot } 4, \text{ en}$$

- 5 25% hexaandioldiacrylaat, en dit produkt zal hieronder worden aangeduid als voorpolymeer B.

Voorbeeld III

Een door verhitting hardbaar organisch hars-
produkt werd bereid door menging van de volgende componenten:

10	<u>Komponenten</u>	<u>Gewichtsdelen</u>
	Voorpolymeer A uit voorbeeld I	13,25
	Triallylcyanuraat	6,57
	Diallylfthalaat	19,03
	Ethyleenglycoldimethacrylaat	4,595
15	Pentaërythritol-tetrakis (beta-mercaptopropionaat)	7,536
	1,3-bis(2-hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoïne-bis(3-mercaptopropionaat)	27,92
	FC-430 (bevochtigingsmiddel - 3M Corp.)	0,083
20	Benzopinacol	0,91
	Stabilisators:	
	Pyrogallol	0,03
	Fosforigzuur	0,008
	Trifenylfosfine	0,067

- 25 Het bovengenoemde mengsel zal hieronder worden aangeduid als door verhitting hardbaar produkt A.

Voorbeeld IV

- 27 gewichtsdelen door verhitting hardbaar produkt A uit voorbeeld III werden gemengd met 73 gewichtsdelen zilverpoeder, in de handel gebracht door Handy & Harmon onder de
30 handelsnaam "Silpowder-130". Het zilverpoeder werd onderworpen aan een zeping ter verkrijging van het -325 mesh-poeder ten gebruik in dit voorbeeld.

- 35 Het mengsel werd scherm-gedrukt in een lijn-circuit-patroon op een Mylar-substraat door een 165 mesh roest-

vrijstalen scherm. Het beklede substraat werd gedurende 10 minuten bij 160° C in een luchtoven gehard. Het resulterende geharde circuit bezat een weerstandsvermogen van $8,38 \times 10^{-4}$ ohm-cm.

Voorbeeld V

5 Voorbeeld IV werd herhaald met deze uitzonde-
ring, dat het mengsel **bestand** uit 39 gewichtsdelen door verhitting
hardbaar produkt A, 60 gewichtsdelen "Silpowder-130" en 10 ge-
gewichtsdelen "Ketjenblack EC", een roetmateriaal, dat in de handel
wordt gebracht door Armak Co. Na een verhittingsharding gedurende
10 10 minuten in een luchtoven bij 160° C vertoonde het circuit een
weerstandsvermogen van 0,046 ohm-cm.

Voorbeeld VI

Een door verhitting hardbaar organisch hars-
produkt werd bereid door menging van de volgende componenten:

15	<u>Komponenten</u>	<u>Gewichtsdelen</u>
	Voorpolymeer A uit voorbeeld I	79,144
	Triallylcyanuraat	39,234
	Pentaërythritol-tetrakis(beta-mercapto- propionaat)	79,144
20	Benzopinacol	2,0
	FC-430 (bevochtigingsmiddel - 3M Corp.)	0,204
	Stabilisators:	
	Pyrogallol	0,086
	Fosforigzuur	0,018
25	Trifenylfosfine	0,168

Het bovenstaande mengsel zal hieronder worden aangeduid als door verhitting hardbaar produkt B.

Voorbeeld VII

23 gewichtsdelen door verhitting hardbaar pro-
dukt B uit voorbeeld VI werden gemengd met 77 gewichtsdelen nikkel-
poeder Type 123, in de handel gebracht door INCO Nickel. Het
mengsel werd scherm-gedrukt in een lijncircuit-patroon door een
165 mesh roestvrijstalen scherm op een Mylar-substraat. Na de ver-
hittingsharding in een luchtoven bij 160° C gedurende 10 minuten
vertoonde het circuit een weerstandsvermogen van 0,014 ohm-cm.



Voorbeeld VIII

- 24 gewichtsdelen voorpolymeer B uit voorbeeld II werden gemengd met 76 gewichtsdelen zilverpoeder, in de handel gebracht door Handy & Harmon onder de handelsnaam "Silpowder-130".
- 5 Alvorens te worden gemengd werd het zilverpoeder in een kogelmolen gemalen gedurende een voldoende lange tijd ter verkrijging van een -325 mesh-poeder. 0,24 delen benzopinacol werden aan het mengsel toegevoegd. Het mengsel werd scherm-gedrukt in een lijncircuit-patroon door een 165 mesh roestvrijstalen scherm op een
- 10 Mylar-substraat. Het aldus beklede substraat werd door verhitting gehard bij 160° C in een luchtoven gedurende 10 minuten. Het circuit bezat een weerstandsvermogen van $2,32 \times 10^{-4}$ ohm-cm.

Voorbeeld IX

- 21,6 delen voorpolymeer B uit voorbeeld II
- 15 werden gemengd met 2,4 delen pentaërythritol-tetrakis(beta-mercap-topropionaat), 0,216 delen benzopinacol en 76 delen zilverpoeder, in de handel onder de handelsnaam "Silpowder-130". Het zilverpoeder was alvorens te worden bijgemengd op dezelfde wijze behandeld als in voorbeeld VIII. Het mengsel werd scherm-gedrukt in een lijncircuit-patroon door een 165 mesh roestvrijstalen scherm op een
- 20 Mylar-substraat. Het aldus beklede substraat werd door verhitting gehard gedurende 5 minuten bij 160° C in een luchtoven. Het resulterende circuit bezat een weerstandsvermogen van $3,05 \times 10^{-1}$ ohm-cm.

25 Voorbeeld X

- 23 gewichtsdelen voorpolymeer B uit voorbeeld II werden gemengd met 77 gewichtsdelen nikkelpoeder Type 123, in de handel gebracht door INCO Nickel, en 0,5 gewichtsdelen 1.1-di(t-butylperoxy)-3.3.5-trimethylcyclohexaan, in de handel gebracht
- 30 door Pennwalt onder de handelsnaam "Lupersol-231". Het mengsel werd scherm-gedrukt in een eencircuit-patroon door een 165 mesh roestvrijstalen scherm op een Mylar-substraat. Na de verhittingsharding in een luchtoven bij 160° C gedurende 10 minuten vertoonde het circuit een weerstandsvermogen van $2,60 \times 10^{-2}$ ohm-cm.

35 Voorbeeld XI

Een door verhitting hardbaar organisch harsprodukt werd bereid door menging van de volgende componenten:

<u>Komponenten:</u>		<u>Gewichtsdelen:</u>
	Voorpolymeer A uit voorbeeld I	37,75
5	Triallylcyanuraat	18,68
	Pentaëriethritol-tetrakis(beta-mercapto-propionaat)	41,52
	FC-430 (bevochtigingsmiddel - 3M Corp.)	0,96
	Benzopinacol	0,95
10	Stabilisators:	
	Pyrogallol	0,04
	Fosforigzuur	0,008
	Trifenylfosfine	0,01

Het bovengenoemde mengsel zal hieronder worden aangeduid als door verhitting hardbaar produkt C.

Voorbeeld XII

24 gewichtsdelen door verhitting hardbaar produkt C uit voorbeeld XI werden gemengd met 76 gewichtsdelen met zilver beklede glaskralen, waarbij deze kralen in totaal 8 gew.% zilver bevatten. Het mengsel werd scherm-gedrukt in een lijn-circuit-patroon op een Mylar-substraat door een 165 mesh roestvrijstalen scherm. Het beklede substraat werd gedurende 10 minuten bij 160° C in een luchtoven gehard. Het resulterende geharde circuit bezat een weerstandsvermogen van $5,06 \times 10^{-3}$ ohm.cm.

Voorbeeld XIII

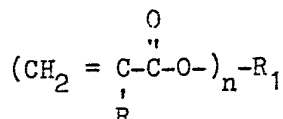
23 gewichtsdelen voorpolymeer B uit voorbeeld II werden gemengd met 77 gewichtsdelen nikkelpoeder Type 123, in de handel gebracht door INCO Nickel, en 0,023 gewichtsdelen azobisisobutyronitril. Het mengsel werd scherm-gedrukt in een een-circuit-patroon door een 165 mesh roestvrijstalen scherm op een Mylar-substraat. Na de verhittingsharding in een luchtoven bij 160° C gedurende 10 minuten vertoonde het circuit een weerstandsvermogen van $2,06 \times 10^{-2}$ ohm.cm.

Conclusies

1. Een oplosmiddelvrij scherm-drukbaar, door verhitting hardbaar geleidend inktprodukt, omvattende

(1) een ethenisch overzadigd lid uit de groep,
5 bestaande uit

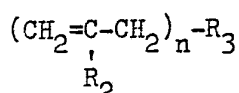
(a) een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule



10 waarin R voorstelt H of CH_3 , R_1 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is,

(b) een polythiol in combinatie met (a),

(c) een polythiol in combinatie met een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met
15 de formule



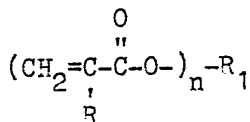
20 waarin R_2 voorstelt H of CH_3 , R_3 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is, en

(d) mengsels van (a), (b) en (c),

(2) een thermische initiator, en

(3) een elektrisch geleidend materiaal.

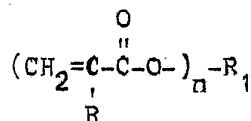
2. Produkt volgens conclusie 1, met het ken-
25 merk, dat het lid van de ethenisch onverzadigde groep een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is met de formule



30 waarin R voorstelt H of CH_3 , R_1 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is.

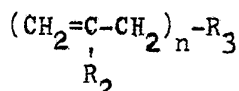
3. Produkt volgens conclusie 1, met het ken-
merk, dat het lid van de ethenisch onverzadigde groep een vloeibaar
35 ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is

met de formule



- 5 waarin R voorstelt H of CH₃, R₁ voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is, en een polythiol.

4. Produkt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het lid van de ethenisch onverzadigde groep een polythiol is in combinatie met een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule



waarin R₂ voorstelt H of CH₃, R₃ voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is.

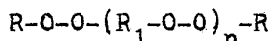
- 15 5. Produkt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het produkt een reaktief verdunningsmiddel bevat.

6. Produkt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de thermische initiator een gesubstitueerd of ongesubstitueerd pinacol is met de algemene formule



- 20 waarin R₁ en R₃, die gelijk of verschillend kunnen zijn, voorstellen gesubstitueerde of ongesubstitueerde aromatische resten, R₂ en R₄ voorstellen gesubstitueerde of ongesubstitueerde alifatische of aromatische resten en X en Y, die gelijk of verschillend kunnen zijn, voorstellen hydroxyl, alkoxy of aryloxy.

- 25 7. Produkt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de thermische initiator een organisch peroxyde is met de algemene formule



- 30 waarin n = 0 of 1, R onafhankelijk wordt gekozen uit waterstof, aryl, alkyl, arylcarbonyl, alkarylcarbonyl, aralkylcarbonyl en alkylcarbonyl en R₁ voorstelt alkyl of aryl, waarbij de alkylgroepen 1-20 koolstofatomen bevatten, en het lid van de ethenisch



onverzadigde groep een vloeibaar, ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is met de formule

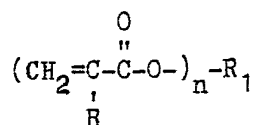


5 waarin R voorstelt H of CH_3 , R_1 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is.

8. Werkwijze voor de vorming van een geleidende bekleiding op een substraat, met het kenmerk, dat men in een circuit-patroon op een substraat aanbrengt een oplosmiddelvrij, 10 scherm-drukbaar, door verhitting hardbaar geleidend inktprodukt, omvattende

(1) een ethenisch onverzadigd lid van de groep, bestaande uit

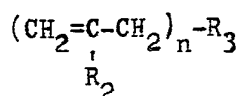
15 (a) een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule



20 waarin R voorstelt H of CH_3 , R_1 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is,

(b) een polythiol in combinatie met (a),

(c) een polythiol in combinatie met een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer 25 met de formule



waarin R_2 voorstelt H of CH_3 , R_3 voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is, en

30 (d) mengsels van (a), (b) en (c),

(2) een thermische initiator, en

(3) een elektrisch geleidend materiaal,

en men vervolgens het aldus beklede substraat verhit op een temperatuur in het traject van $80-200^\circ \text{C}$.

35 9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het ken-

merk, dat het lid van de ethenisch onverzadigde groep een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is met de formule



waarin R voorstelt H of CH₃, R₁ voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is.

10. Werkwijze volgens conclusie 8, met het ken-
10 merk, dat het lid van de ethenisch onverzadigde groep een vloeibaar, ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is met de formule



waarin R voorstelt H of CH₃, R₁ voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is, en een polythiol.

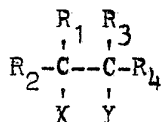
11. Werkwijze volgens conclusie 8, met het ken-
merk, dat het lid van de ethenisch onverzadigde groep een polythiol
20 is in combinatie met een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer met de formule



25 waarin R₂ voorstelt H of CH₃, R₃ voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is.

12. Werkwijze volgens conclusie 8, met het ken-
merk, dat het produkt een reaktief verdunningsmiddel bevat.

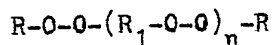
13. Werkwijze volgens conclusie 8, met het ken-
merk, dat de thermische initiator een gesubstitueerde of ongesubstitueerde pinacol is met de algemene formule



35 waarin R₁ en R₃, die gelijk of verschillend zijn, voorstellen gesubstitueerde of ongesubstitueerde aromatische resten, R₂ en R₄

voorstellen gesubstitueerde of ongesubstitueerde alifatische of aromatische resten en X en Y, die gelijk of verschillend zijn, voorstellen hydroxyl, alkoxy of aryloxy.

14. Werkwijze volgens conclusie 8, met het ken-
 5 merk, dat de thermische initiator een organisch peroxyde is met de algemene formule



- waarin n = 0 of 1, R onafhankelijk wordt gekozen uit waterstof, aryl, alkyl, arylcarbonyl, alkarylcarbonyl, aralkylcarbonyl en
 10 alkylcarbonyl en R₁ voorstelt alkyl of aryl, waarbij de alkyl-
 groepen 1-20 koolstofatomen bevatten, en het lid van de ethenisch onverzadigde groep een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is met de formule



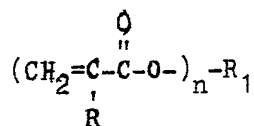
waarin R voorstelt H of CH₃, R₁ voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is.

15. Produkt volgens conclusie 1, met het kenmerk,
 20 dat de thermische initiator een azoverbinding is en het lid van de ethenisch onverzadigde groep een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is met de formule



waarin R voorstelt H of CH₃, R₁ voorstelt een organisch gedeelte en n ten minste 2 is.

16. Werkwijze volgens conclusie 8, met het ken-
merk, dat de thermische initiator een azoverbinding is en het lid
 30 van de ethenisch onverzadigde groep een vloeibaar ethenisch onverzadigd monomeer, oligomeer of voorpolymeer is met de formule



- 35 waarin R voorstelt H of CH₃, R₁ voorstelt een organisch gedeelte

en n ten minste 2 is.

17. Produkten, werkwijzen en voorwerpen als
beschreven in de beschrijving en/of voorbeelden.



8105456