



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103857762 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201280049384.5

(72)发明人 K.凯特特尔根布谢尔

(22)申请日 2012.07.10

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103857762 A

代理人 沈斌

(43)申请公布日 2014.06.11

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

102011080729.2 2011.08.10 DE

C09J 9/02(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 7/10(2018.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.08

C09J 7/38(2018.01)

C09J 7/20(2018.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/063470 2012.07.10

(56)对比文件

CN 101815768 A,2010.08.25,

CN 101495587 A,2009.07.29,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/020767 DE 2013.02.14

审查员 高敏

(73)专利权人 德莎欧洲股份公司

地址 德国诺德施泰特

权利要求书3页 说明书11页

(54)发明名称

导电粘合剂混配物和胶粘带

(57)摘要

本发明涉及粘合剂混配组合物,其包含a)聚合物-金属共混物,所述聚合物-金属共混物包含至少一种粘合剂混配物,至少一种金属组分,其在50℃-400℃的温度范围内熔融,和b)至少一种纤维状导电填料材料,其中所述填料材料至少部分地作为包含金属组分的相互连接的纤维网络存在。

1. 压敏粘合剂组合物,

包含

a) 聚合物-金属共混物,其包含

-至少一种压敏粘合剂,

-至少一种在50℃-400℃的温度范围内熔融的金属组分,

b) 至少一种纤维状的导电填料,

所述填料至少部分地以粘合的纤维网络的形式存在,所述粘合的纤维网络具有所述金属组分,其中所述粘合的纤维网络表示,纤维以通过所述金属组分彼此粘合的形式存在,而不仅仅以彼此机械接触形式地存在。

2. 权利要求1的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属组分为金属或者金属合金。

3. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金的熔点或者熔程位于100℃-300℃内。

4. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属选自锌、锡或者铅。

5. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金为共晶合金。

6. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金和所述导电填料的分数为10-99wt%。

7. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金和所述导电填料的分数为30-95wt%。

8. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金和所述导电填料的分数为40-90wt%。

9. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金的分数为20-60wt%。

10. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金的分数为25-40wt%。

11. 权利要求2的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述金属合金的分数为27-35wt%。

12. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料的分数为20-80wt%。

13. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料的分数为30-70wt%。

14. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料的分数为35-65wt%。

15. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述压敏粘合剂为压敏聚丙烯酸酯粘合剂。

16. 权利要求15的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述压敏聚丙烯酸酯粘合剂得自自由基聚合并至少部分地基于至少一种具有以下通式的丙烯酸类单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$,其中 R^1 为H或者 CH_3 , R^2 选自氢和饱和的,直链的或者支链的,取代的或者未取代的 C_1 - C_{30} 烷基。

17. 权利要求16的压敏粘合剂组合物,其特征在于 R^2 选自氢和饱和的,直链的或者支链的,取代的或者未取代的 C_4 - C_{14} 烷基。

18. 权利要求16的压敏粘合剂组合物,其特征在于 R^2 选自氢和饱和的,直链的或者支链的,取代的或者未取代的 C_4 - C_9 烷基。

19. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述压敏粘合剂为压敏

橡胶粘合剂。

20. 权利要求19的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述压敏橡胶粘合剂选自基于聚异丁烯的PSA,基于含有主要由乙烯基芳族化合物形成的聚合物嵌段A和主要由1,3-二烯聚合形成的聚合物嵌段B的嵌段共聚物的PSA,基于半结晶聚烯烃的PSA。

21. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料中的至少一种为金属。

22. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料中的至少一种为碳变体或者含碳化合物。

23. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料中的至少一种具有磁性。

24. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料选自铝、铜、银、金、镍、镍铁高导磁率合金、阿尔尼科合金、坡莫合金、铁素体、碳纳米管和石墨烯。

25. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料是铜或镍。

26. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料是镀铜或者镀镍的铝纤维、或是铜包覆的或者镍包覆的碳纤维。

27. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料的纵横比为至少3。

28. 权利要求27的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料的纵横比为至少10。

29. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料中的至少一种为纤维状的。

30. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料中纤维长度为0.1-0.9mm。

31. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述导电填料中纤维长度为1-10mm。

32. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于以50 μ m的层厚,所述压敏粘合剂在38℃和50%相对湿度具有小于50g/m²d的水蒸汽渗透率。

33. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述压敏粘合剂的含水量小于5000ppm,在23℃和50%相对湿度适应72小时后通过Karl Fischer滴定测定。

34. 权利要求33的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述压敏粘合剂的含水量为小于1000ppm,在23℃和50%相对湿度适应72小时后通过Karl Fischer滴定测定。

35. 权利要求1-11中任一项的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述压敏粘合剂组合物掺有添加剂。

36. 权利要求35的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述添加剂选自分散添加剂、流动助剂、相容性改进剂、胶粘性促进剂、湿润剂、助焊剂,或者固有导电聚合物。

37. 权利要求36的压敏粘合剂组合物,其特征在于所述流动助剂为蜡或者有机硅。

38. 压敏胶粘带,其包含至少一个前述权利要求中任一项的压敏粘合剂组合物的层。

39. 权利要求38的压敏胶粘带,其还包含载体材料层。

40. 权利要求39的压敏胶粘带,其中所述载体材料层为导电载体材料层。

41. 权利要求38的压敏胶粘带,其具有二层结构。

42. 权利要求41的压敏胶粘带,其中所述二层结构为所述压敏粘合剂组合物层在其它非粘合剂层上。

43. 权利要求42的压敏胶粘带,其中所述其它非粘合剂层为载体层。

44. 权利要求41的压敏胶粘带,其中所述二层结构为所述压敏粘合剂组合物层在另一压敏粘合剂层上。

45. 权利要求38的压敏胶粘带,其具有三层或者多层结构。

46. 权利要求45的压敏胶粘带,其中所述三层或者多层结构为所述压敏粘合剂组合物层外部地在其它层上,且第二外层为非粘性的。

47. 权利要求45的压敏胶粘带,其中所述三层或者多层结构具有至少一个内层,和两个外部压敏粘合剂层。

48. 权利要求47的压敏胶粘带,其中所述至少一个内层为载体层。

49. 用于在基材表面上粘性粘合的方法,其特征在于所述粘合通过权利要求1-37中的任一项的压敏粘合剂组合物或者权利要求38-48中的任一项的压敏胶粘带产生。

50. 权利要求49的方法,其特征在于两个基材表面通过权利要求1-37中的任一项的压敏粘合剂组合物或者权利要求38-48中的任一项的压敏胶粘带彼此粘合。

51. 权利要求49或50的方法,其特征在于在施用之中或者之后加热所述压敏粘合剂组合物。

52. 权利要求51的方法,其特征在于加热温度超过30℃。

53. 权利要求51的方法,其特征在于加热温度超过50℃。

54. 权利要求51的方法,其特征在于加热温度低于120℃。

55. 权利要求51的方法,其特征在于加热温度为50℃-100℃。

56. 权利要求49和50中任一项的方法,其特征在于所述粘合位置在粘合操作之中或者之后经历高于所述金属组分熔融温度的温度。

导电粘合剂混配物和胶粘带

[0001] 本发明涉及具有突出导电性的导电的压敏粘合剂和胶粘带。

[0002] 对于塑料在电子学和电气工程中的大量应用,要求使用的组分呈现导电性和/或导电磁性和/或导热性,对于使用的塑料部件同样有此要求。现在存在多种与导电填料混合的塑料混配物(plastics compounds),其覆盖从 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率范围。使用的导电填料例如为炭黑、碳纤维、金属粒子、金属纤维,或者固有导电聚合物。

[0003] 为了向绝缘体如塑料赋予导电性,借助于导电填料创建通过塑料的导电通路,这意味着,理想的是导电粒子彼此接触。已知的是,塑料中的导电网络最优选通过引入金属纤维或者碳纤维实现。在这种情况下,纤维越长,规定的导电率所需要的纤维的重量分数就越小。然而,随着纤维长度增加,加工也变得更加麻烦,因为混配制剂的粘度急剧增加。碳纤维长度例如为10mm的市场上可得到的混配制剂通过注塑仅可加工至约25%至30%的最大纤维重量分数。在使用较短纤维的情况下,仍可通过注塑加工具有较高纤维重量分数的混配制剂,但是通过与长纤维比较,这不带来体积电阻率的任何减小。对于填充有碳纤维和金属粒子的热塑性塑料发现类似的行为。

[0004] 另一个问题是,由于膨胀系数的差别,在经填充的热塑性塑料中的纤维网络在温度的影响下扩大,从而导致导电通路中断。

[0005] 向聚合物熔体中添加低熔点金属合金也是已知技术,其涉及这些合金的熔融,以产生聚合物-金属共混物。这种共混物作为注塑或者挤出的导体轨迹结合至电子元件中。

[0006] 例如,US 4,533,685 A披露了聚合物-金属共混物,其通过使聚合物与低熔点金属合金一起熔融产生。所述聚合物为多种弹性体、热塑性塑料,和可固化聚合物(热固性塑料),未进行任何优选选择。在该说明书中没有提及用作压敏粘合剂。

[0007] 在该说明书中,将聚合物-金属共混物加工成具有约6mm厚度的压缩模制品,或者注塑。还提出一种实施方案,其中将聚氨酯组合物拉成膜,使金属区域高度取向,仅得到各向异性导电。

[0008] 这些系统的缺点是需要与连续金属相形成共混物以实现高度导电。后者仅对于50体积%的金属分数而言才实现。低于此分数时,实际上实现较低导电性,但是需要导电通路的偶然发展,这意味着这些系统相对于粒子填充的系统不提供显著优势。

[0009] 在存在连续金属相的情况下,所述材料基本上也呈现金属的机械性质,这意味着例如低弹性和变形性。在载荷下,金属结构容易破坏并且导电失败。这种结构因此不能理想地用作压敏粘合剂。

[0010] 为了提高导电性,添加金属填料(粉末、纤维,或者片状物)是通常描述的主题,但是没有做出任何具体选择。

[0011] US 4,882,227 A描述了导电树脂混合物,其结合了低熔点金属合金和导电纤维。然而,树脂浅薄地涂覆在纤维-金属混合物上,然后形成粒料。因此,在相当部分中,混合物的表面不导电。没有产生各向同性导电共混物结构。

[0012] 本申请使用的聚合物是典型的工程热塑性塑料,对于生产压敏粘合剂,本领域技术人员不会考虑这种材料。

[0013] 而且,存在公开,大意是在所述树脂中,导电纤维的分数一定不能超过30wt%,否则的话,树脂的流动性并因此导致的加工性质将严重劣化。这限制可得到的导电性。

[0014] 产生的粒料仅在第二步中,其作为母料结合至一种上述聚合物的聚合物熔体中,并分散。导电组分的进一步“稀释”降低总体导电性,这意味着考虑在EMI屏蔽段(针对电磁干扰屏蔽)中的应用,其中 10^{-2} – 10^2 S/cm的导电性是足够的。

[0015] US 5,554,678 A同样描述了组合物,其对于屏蔽目的而言导电性足够且另外包含金属纤维、低熔点金属合金,和碳纤维。这里再次声明,所述聚合物基质包含典型的工程热塑性塑料,对于制造压敏粘合剂而言,本领域技术人员不会考虑这种材料。首先,再次地,制造母料并粒化。优选通过注塑进一步加工。还描述了通过注塑加工以形成片材,随后成形。从这种模式的进一步加工可明显看出,所述的丙烯酸酯不用作压敏粘合剂,而是用作基于丙烯酸酯的模制混配物。

[0016] EP 942 436 B1披露了导电树脂混配物,其包含基于锌的金属粉末、低熔点金属(选自锡和在成形操作时熔融的锡-金属合金),和合成树脂材料。这里,与上述说明书相比,金属纤维被粒子替代。为了改善流动性质并因此改善注塑加工能力,这是优选的。这里再次声明,是首先将树脂混配物粒化,然后通过注塑进一步加工。根据材料的选择和加工技术,本领域技术人员不会使用该说明书制造导电压敏粘合剂。

[0017] EP 1 695 358 B1提出了金属-塑料杂合物,其包含热塑性塑料、用量为20–50wt%的在100°C–400°C熔融的无铅金属化合物,和用量为30–70wt%的铜纤维。

[0018] 作为它的热塑性塑料组分,金属/塑料杂合物包含日用塑料如聚苯乙烯(PS)或者聚丙烯(PP)、工程热塑性塑料如聚酰胺(PA)或者聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),或者高温热塑性塑料。共混物或者热塑性弹性体也被指出。没有提及压敏粘合剂。所述杂合物用于通过注塑制造模制品。

[0019] 导电压敏粘合剂也是根本上已知的。

[0020] 因此,在各向同性导电压敏粘合剂的情况中,它们的导电性通过以下方法产生:将它们用导电填料填充。选择在这种情况下中的填充水平,使得发生填料渗漏-即,由于在填料粒子之间的小距离,或者通过直接接触,产生电流的导电通路。这种原理的实例由US 1990-472950 A描述。

[0021] 表面导电性经常通过导电材料(例如,金属拨片或者金属网、金属化片材或者非织造网)层提供。然而,这种产品的缺点是与粗糙基材的顺应性低,表面插入导致挠性损失。

[0022] 其它各向同性导电压敏粘合剂是基于压力敏感的粘合剂凝胶(例如,EP 561 854 B1)。然而,对于工业应用,这些粘合剂通常缺乏足够的内聚性,并因此用于电极在皮肤上的临时性粘合。

[0023] 在各向异性导电粘合剂片材的情况中,通过各种措施防止表面导电性,通常仅留下垂直于表面的导电性。这种原理例如示于US 1992-874553 A中。普遍的是用粒子直径大于片材层厚的填料填充粘合剂,填充水平保持低于渗漏阈值。

[0024] 另一类压敏粘合剂片材是仅在表面处导电,但是不垂直于表面导电。这通过以下方法实现:在不导电粘合剂层之间插入导电层。

[0025] 尤其是在各向同性导电压敏粘合剂的情况中,难以得到足够的高导电性且同时得到高粘合性能,因为增加的填充水平降低可利用的主动粘合面积。因此,一个司空见惯的概

念是通过巧妙地选择填料或者填料组合来将所需的填充水平最小化。为此,例如,使用高度导电金属如银、铜,或者金,和变化的纵横比的导电填料形式,例如纤维或者片状物(包括微米或者纳米级的那些)。这里特别值得注意的是银纤维、铜纤维、银包覆的云母片,或者层状硅酸盐,以及碳纳米管和石墨烯(graphene)。

[0026] 已知的含填料的导电压敏粘合剂的另一缺点是形成的导电通路可容易地被系统的热或者机械诱导的拉伸破坏,从而导致导电性下降。

[0027] 于是,本发明的一个目的是提供改善的压敏粘合剂(PSA),其具有基本上各向同性导电性,并将高粘合强度与高导电性结合起来。另一目标是提供相应的压敏胶粘带。所述胶粘带也应是挠性的并在拉伸时不呈现导电性下降。

[0028] 该目的的实现已经通过压敏粘合剂组合物发现,其包含至少一种聚合物-金属共混物和至少一种-更具体为纤维状的-导电填料。根据本发明,聚合物-金属共混物本身包含至少一种压敏粘合剂,和至少一种在50℃-400℃的温度熔融的金属组分,所述压敏粘合剂更具体地可为现有技术中本身已知的PSA。填料在这里以具有金属组分的粘合的纤维网络的形式存在。

[0029] “在50℃-400℃的温度熔融的金属组分”表示对于具有熔点的金属组分,熔点在上述范围内,以及对于具有熔程的金属组分-更具体为金属合金,该熔程的下限大于或者等于50℃和该熔程的上限小于或者等于400℃。金属组分的熔点和熔程界限的数值涉及根据DIN 51004以10℃/min的加热速率的动态测量。

[0030] “粘合的纤维网络”更具体地表示,纤维以通过金属彼此粘合的形式存在,而不仅仅以彼此机械接触形式地存在。具体地,纤维的单独部分可通过熔融至例如金属相的不同区域中而粘合,这意味着存在连续导电通道。

[0031] 意料不到地,以此方式可产生PSA,其对于低水平填充而言组合高导电性和高粘合强度。作为金属共混物对于填料的高亲和性和它的纤维状几何形状的结果,意料不到地实现对于许多应用而言足够的导电性,甚至在与纯粒子填充相比填充水平较低时。作为与粘合基材的接触面积提高的结果,本发明PSA的压敏粘合剂性质因此被改善。

[0032] 本发明的一个优点是,纤维通过存在的金属化合物彼此接触,并因此实现高导电性,即使填充水平相对较低也是如此。而且,上述协同效果意味着实现高粘合强度,甚至当导电性很高时也是如此。

[0033] 压敏粘合剂(PSA)具体为这样的聚合物组合物:其-任选通过适当地添加其它组分如增粘树脂-在应用温度(室温,除非另外限定)持久地具有粘着性并且-无视可能发生的任何老化过程-永久地具有胶粘性并在接触时与多个表面胶粘,更具体地,经历即时胶粘(呈现所谓的“粘着性”[胶粘性,或者接触胶粘性])。甚至在应用温度,它们在不通过溶剂或者通过热活化的情况下能够-但是通常或多或少地作为高压影响的结果-在一定程度上湿润应在其上发生粘合的基材,使得足以胶粘的相互作用能够在粘合剂和基材之间形成。

[0034] 通过适合的内聚性促进措施,例如交联反应(在大分子之间形成成桥的键),可扩大和/或改变聚合物化合物呈现压敏粘合剂性质的温度范围。因此,PSA的应用领域可通过在粘合剂的流动性和内聚性之间进行调节而最佳化。

[0035] 原则上,PSA可基于具有多种化学性质的聚合物制造。压敏胶粘性被包括以下的因素影响:用于PSA的母体聚合物聚合的单体的性质和比例、它们的平均摩尔质量和摩尔质量

分布,和添加至PSA的添加剂如增粘树脂、增塑剂的性质和用量等。

[0036] 作为PSA,目前原则上可使用本领域技术人员已知的所有PSA。

[0037] 根据本发明选择的PSA具体为基于天然橡胶和/或合成橡胶的那些、基于有机硅的那些和/或基于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的那些。

[0038] “基于”在本发明的上下文中意味着PSA的性质至少很大程度地通过这种聚合物(所谓的“基础聚合物”)的基本性质决定。具体地,这可意味着,基础聚合物作为聚合物相的总质量的比例的分数总计超过50wt%。PSA可包含其它聚合物和/或低聚物。具体地,为了调节PSA的性质,树脂增粘剂(增粘树脂)的使用可为有利的。PSA可掺有改性辅助剂或者添加剂(例如增塑剂、老化抑制剂、填料、发泡剂等)。

[0039] 作为用于聚合物-金属共混物的PSA,已经发现特别明智的是使用聚丙烯酸酯PSA-即,基于选自以下的单体的PSA:丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯,和其它可(共)聚合丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(下面统称为“丙烯酸类单体”)。

[0040] 适用于本发明的聚丙烯酸酯PSA可为直链丙烯酸酯系统,由此专门基于丙烯酸类单体,但是也可包括其它共聚的共聚单体单元。为这些单元形成基础的相应的共聚单体具体可为具有至少一个可共聚双键的乙烯基单体。适合的共聚单体例如为马来酸酐、苯乙烯、苯乙烯化合物、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺,和用双键官能化的光引发剂。

[0041] 为了调节PSA的性质,可利用共聚单体。影响PSA行为的一个因素是聚合物的玻璃化转变温度,其可通过单体组成调节。相应地,共聚单体可专门用于调节构成PSA基础的共聚物的玻璃化转变温度。而且,通过共聚单体,也可引入官能团,其同样可用于调节PSA的性质(例如通过引入极性基团)和/或,例如,用于交联反应或者固化反应。

[0042] 特别有利地,聚丙烯酸酯PSA至少在在一定程度上具有酸性基团,其通过丙烯酸类单体(在适当的情况下,相应地改性)和/或含有酸性基团的共聚单体(更具体为乙烯基单体)引入至聚合物中。具体地,通过酸性基团可在宽范围内以特别简单的方式引起PSA性质的有针对性的调节,更具体地,例如为其内聚性和/或胶粘性。这有可能通过以下方法进一步强化:通过使用其它适合的共聚单体另外改变性质。

[0043] 由聚丙烯酸酯PSA提供的优点是,它们特别容易以熔体的形式与金属合金和填料共混,并可随后从熔体施用,由此当使用这些系统时极大地简化进一步加工。聚丙烯酸酯PSA的另一优点是,它们具有特别高的老化稳定性,并因此就电子传递过程而论具有长期稳定性的能力。在这种背景下,已经发现额外含有具有酸性基团的共聚单体的聚合物是特别有利的,因为它们提供导电性。

[0044] 作为PSA的基础聚合物,根据本发明非常有利地选择这种聚丙烯酸酯:其可得自例如自由基聚合,并至少部分地基于至少一种具有以下通式的丙烯酸类单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$,其中 R^1 为H或者 CH_3 和 R^2 选自氢和饱和的,直链的或者支链的,取代的或者未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基(有利地为 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基,优选为 $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ 烷基,更优选为 $\text{C}_4\text{-C}_9$ 烷基)。

[0045] 具体实例(不希望被这种列举限制)为丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸正丁基酯、甲基丙烯酸正丁基酯、丙烯酸正戊基酯、丙烯酸正己基酯、丙烯酸正庚基酯、丙烯酸正辛基酯、甲基丙烯酸正辛基酯、丙烯酸正壬基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸山嵛基酯和它们的支链异构体,例如丙烯酸异丁基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸异辛基酯、甲基丙烯酸异辛基酯、甲基丙烯酸环己

基酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯,和3,5-二甲基丙烯酸金刚烷基酯。

[0046] 还发现根据本发明可突出地使用的PSA为基于合成橡胶的那些。这些具体包括例如在WO 2007/087281 A1或者DE 10 2008 060 113 A1中所述的那种基于聚异丁烯(PIB)的PSA;基于嵌段共聚物的那些PSA,其在一方面含有主要由乙烯基芳族化合物形成的聚合物嵌段(A嵌段)和在另一方面含有主要由1,3-二烯的聚合形成的聚合物嵌段(B嵌段);和例如在DE 10 2008 047 964 A1中描述的那种基于半结晶聚烯烃的那些PSA。其中列举的PSA的显著特征是特别低的水蒸汽渗透率和低含水量,这意味着在导电PSA内和在接触界面处的腐蚀过程减少。

[0047] 一般而言,为了减少腐蚀相关的导电性损失,水蒸汽渗透率小于 $50\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ (根据ASTM F-1249,在 38°C 和90%相对湿度,针对 $50\mu\text{m}$ 的层厚测定)的PSA是优选的。

[0048] 还优选的是含水量小于5000ppm,更具体为小于1000ppm的PSA,通过Karl Fischer滴定(烘烤温度 150°C) 在 23°C 和50%相对湿度适应72小时后测定。

[0049] 作为低熔点金属组分,可使用低熔点金属,例如,锌、锡,或者,原则上,铅。然而,根据本发明,特别优选使用低熔点金属合金。金属组分本质上包含一种或者多种金属,但是也可包含任何希望的辅料,具体包括非金属佐剂和添加剂。

[0050] 低熔点金属合金是这样的金属混配物:其熔点或者熔程位于 50°C – 400°C 内,优选位于 100°C – 300°C 内。根据本发明,不仅可使用具有熔程的低熔点金属合金,而且可使用具有熔点的那些。

[0051] 具有熔点的低熔点金属合金的特征是当超过熔点时粘度立即和急剧降至 $<50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。当压敏胶粘带以热的方式暴露于高于金属合金熔融温度的温度时,这种特别低的,几乎像水一样的粘度在胶粘带中对于金属合金在待接触的基材上的流动作出决定性贡献。在具有熔程的低熔点金属合金(焊料混配物)的情况下,粘度在熔程内连续下降并仅在超出熔程后达到 $<50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值。根据本发明,不仅可使用具有熔点的低熔点金属混配物,而且可使用具有熔程的那些。优选的是具有熔程的金属合金,因为较宽的固化温度范围导致更类似于粘合剂的流变行为,由此便于薄片材的挤出,和尤其是它们在挤出操作中的拉伸。这种具有宽熔程的金属合金通常在合金的过共晶或者亚共晶混合范围中被发现。

[0052] 另一方面,优选的是共晶合金,因为在这种情况下减少分离现象,并具有较少的与混配和成形工具的表面粘合的情况。

[0053] 优选使用这样的低熔点金属混配物:其不含重金属,更具体为无铅的那些,并因此从毒理学的观点来看是无可非议的。示例性使用的低熔点金属混配物也至少包括锡、锌和/或铋。

[0054] 取决于需要,低熔点金属合金和导电填料的分数可在宽范围内改变,通常合计为10–99wt%,更具体为30–95wt%且为40–90wt%。为得到最大导电性,已经发现,低熔点金属合金的分数应为20–60wt%,有利地为25–40wt%,且更优选为27–35wt%。一种或多种导电填料的分数优选为20–80wt%,更优选为30–70wt%,且更优选为35–65wt%。

[0055] 以此方式,可实现 $<10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 的体积电阻率。也可容易地得到 $>0.5\text{W}/\text{mK}$ 的高导热性。传导需要(电/热)通过粘合剂膜的使用领域来指导,且可在宽范围内改变。然而,传导性的陈述不意图以任何方式限制本发明。

[0056] 作为导电填料,可使用所有常规和适合的材料,例如铝、铜、银、金、镍、镍铁高导磁

率合金(mu-metal)、阿尔尼科合金(alnico)、坡莫合金(permalloy)、铁素体(ferrite)、碳纳米管、石墨烯等。这种导电填料的导电性有利的是超过20MS/m(对应于小于 $50\text{m}\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ 的电阻率),更特别为超过40MS/m(对应于小于 $25\text{m}\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$ 的电阻率),在每种情况中针对300K测定。

[0057] 优选的是使用铜和镍,其也可仅作为涂层存在于其它材料的表面上。这些金属与所用的低熔点金属合金显示较好的相容性,由此改善电接触。尤其优选的是镀铜或者镀镍的铝纤维,其除了它们的表面涂层所导致的高导电性和高相容性之外,还得到低重量的优点。这种纤维例如可得自IKI Global Inc.,Korea。还优选的是铜包覆的或者镍包覆的碳纤维,可在E-Fill商品名下得自例如Sulzer-Metco,Switzerland。

[0058] 当纵横比为至少3,优选至少10时,填料被认为是纤维状的,所述纵横比是在最大纵向长度和与最大纵向长度垂直的最小纵向长度之间的比率。

[0059] 为了致密的并因此而坚固的网络(其在热活化粘合的情况中提供高的耐变形性且其因此允许施加高接触力),优选0.1-0.9mm的纤维长度。

[0060] 为了松散的并因此而弹性的网络(其使压敏胶粘带挠性并因此允许改善应用能力和对弯曲基材的适应性),优选1-10mm的纤维长度。

[0061] 取决于应用,使用至少两种导电填料的混合物也是有利的,导电填料中的至少一种为纤维状的,不过,导电填料中的两种或者更多种也可为纤维状的,并且更特殊地,所有导电填料也可为纤维状的。

[0062] 除了所述成分之外,PSA组合物可掺有其它添加剂,这些添加剂对于他的制备和/或性质提供有益影响。这些添加剂可为例如(但不限于)分散添加剂、流动助剂如蜡或者有机硅、相容性改进剂、胶粘性促进剂、湿润剂、助焊剂(solder fluxes),或者固有导电聚合物。

[0063] PSA组合物可以以本领域技术人员熟悉的多种方式制造。优选制造包含热可活化粘合剂、填料和金属合金的呈熔体形式的混配制剂。混配制剂有利的是在低熔点金属合金和粘合剂以液体熔融状态存在的温度制造和加工。

[0064] 为了防止粘度过度增加,可添加粘度降低佐剂,例如蜡。

[0065] 混配制剂可不连续地制造(例如在混配器中)或者连续地制造(例如在挤出机中),尤其有利的是在双螺杆挤出机中或者在连续混配器中,例如得自Buss(Pratteln,Switzerland)的连续混配器。

[0066] 本发明的粘合剂组合物具体用作胶粘带。在下文中,根据常见术语的用法,不考虑是否一个面尺寸(x-方向)明显大于它的垂直对应面尺寸(y-方向),将术语“压敏胶粘带”理解为包含所有片状压敏粘合剂产品,换句话说,胶粘带、粘合剂片材、胶粘带部分等。

[0067] 因此本发明还提供胶粘带,其具有至少一层压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物如说明书的上下文中所述,更具体地,如任意权利要求中所述。

[0068] 本发明的这些胶粘带

[0069] -可具有单层结构,因此仅由本发明的PSA组合物层形成(“粘合剂转移带”);

[0070] -它们可具有二层结构,

[0071] --例如为单面压敏胶粘带(本发明的PSA组合物层在其它非粘合剂层,更具体为载体层上)

[0072] --或者为两面压敏胶粘带(本发明的PSA组合物层在另一PSA层上);

[0073] -或者它们可为三层或者多层,

[0074] --例如为单面压敏胶粘带(本发明的PSA组合物层外部地在其它层上,第二外层为非粘性的)

[0075] --或者为两面胶粘带,其具有至少一个内层,更具体为载体层,和两个外部PSA层,

[0076] ---其中仅一个由本发明的PSA组合物形成,

[0077] ---或者其二者均由本发明的PSA组合物形成。

[0078] 在上述粘合剂转移带的意义上,本发明的PSA可突出地用于制造导电的,具体为单层的片状元件。对于本说明书而言,片状元件具体包括所有常规的和适合的具有基本二维延伸的结构。以片材、带、标签的形式,或者以模切物的形式,所述结构可采取各种形式,更具体为挠性的。

[0079] 所述片状元件可由混配制剂,更具体为熔融形式的混配制剂,例如通过铺展、涂布、挤出、轧制、挤压,或者拉伸制造。

[0080] 所述片状元件可具有单层压敏胶粘带领域中的常规厚度,换句话说,约为 $1\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ 。如果片状元件的面内导电性对于应用而言较不重要, 10 - $50\mu\text{m}$ 的厚度是优选的。以此方式,可节省材料,并且通过片状元件电桥连的距离的长度可保持较低。如果面内导电性高度重要,那么 200 - $500\mu\text{m}$ 的片状元件厚度是优选的,因为以此方式,提供较大横截面积并因此提供较大导电性。在两个极端之间的优选折衷是 50 - $200\mu\text{m}$ 的厚度。

[0081] 片状元件可在一个或者两个侧面上另外衬有剥离衬。

[0082] 在一个特定实施方案中,片状元件可设有完整的或者穿孔的导电层。该层可设置在片状元件的至少一个侧面上,或者设置在片状元件内,这意味着PSA位于导电层的两个侧面上。该层有利地提高片状元件在平面内的导电性。

[0083] 作为导电层,可使用所有常规的和适合的材料,例如铝、铜、银、金、镍、镍铁高导磁率合金、阿尔尼科合金、坡莫合金、铁素体、碳纳米管、石墨烯、固有导电聚合物、氧化铟锡等。这种导电层的导电性有利的是超过 20MS/m (对应于小于 $50\text{m}\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$ 的电阻率),更特别地超过 40MS/m (对应于小于 $25\text{m}\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$ 的电阻率),在每种情况中针对 300K 测定。

[0084] 所述层有利地为穿孔形式,例如为打孔网格(punched lattice)、线网(wire mesh)、金属板网(expanded metal),或者非织造网(nonwoven web),或者为通过其它常规技术(包括真空技术如气相沉积)印刷或者沉积的图案的形式。

[0085] 压敏粘合剂片状元件的形状可为网状或者片状。这种形式可更加特别适合于粘合区域的几何形状,使得粘合剂膜采取例如切成一定尺寸和形状的膜的形式或者模切物的形式。更具体地,这意味着,所述形式近似地或者精确地对应于待接合的组件的接合区域的形状,并因此对应于粘合接头的横向形式。在使用这些种类的片状元件的情况下,尺寸稳定性和粘合强度要求通常特别高。

[0086] 对于对各向同性导电性没有要求的应用,有利的是根据希望的优先方向排列纤维和/或由金属合金形成的区域(例如,粒子)。这可通过例如以下方法实现:当挤出本发明的压敏粘合剂片状元件时实施拉伸。结果是在压敏粘合剂片状元件的平面内的较大导电性。当使用磁纤维(例如由镍或者镍涂覆的材料制造)时,特别有利地,可借助于磁场连同加热排列纤维。作为粘度降低的结果,这种取向可在此过程中进行并在冷却后固定。基本垂直于

压敏粘合剂片状元件平面的活化是特别有利的,因为通过这种方法,改善待粘合的基材的接触。为此目的,可将所需要的磁体容易地结合至粘合压机的工具中。对于这些方法,特别有利的是使用磁性涂覆的碳纤维,因为它们的高硬度使得它们较容易取向。

[0087] 本发明还提供在基材表面上粘合胶粘带,更具体为压敏粘合剂片状元件的方法,以及通过胶粘带,更具体地通过压敏粘合剂片状元件使两个基材表面(其可属于两个不同的被粘物,但是也可属于相应地布置的具有待粘合表面的单一被粘物)彼此粘合的方法。使用这些方法,在每种情况中,所述粘合通过这种粘合剂组合物层产生,或者这种粘合剂组合物层对于产生所述粘合作重要贡献,所述组合物包含至少一种聚合物-金属共混物和至少一种纤维状导电填料,所述聚合物-金属共混物本身包含至少一种PSA和至少一种在50℃-400℃的温度范围内熔融的金属组分,以及所述填料至少部分地以具有金属组分的粘合的纤维网络的形式存在。

[0088] 更具体地,PSA组合物在这里为本说明书中所述的和/或从任意权利要求显而易见的PSA组合物。

[0089] 当接合通过本发明的导电PSA发生时,随着施加压力,纤维网络弹性地和/或塑性地被压缩,并因此引起与基材的紧密接触。与以自由分布的形式存在于粘合剂中的导电填料(其在压缩接合操作中随着粘弹性PSA基质流动)相反,所述网络变形并以此方式形成接触压力,这导致增强的和更持久的基材接触。

[0090] 如上面所观察,为了引起粘合,不需要加热PSA。不过,特别有利的是在施用之中或者之后加热本发明的PSA。以此方式,PSA能够更有效地流动,并导致粘合强度增加。在这种情况下,温度优选应超过30℃,更优选超过50℃,以相应地促进流动。然而,选择的温度不应太高,以免熔化纤维网络。尽可能地,温度应低于120℃。在50℃-100℃的温度已经证实是最佳温度范围。

[0091] 可选择地,施用温度可高于低熔点金属合金的熔融温度。通过低熔点金属混配物,意料不到地,在以高于金属混配物熔融温度的温度施用中,与待接触基材产生焊接状接触(solderlike contact),这种接触与仅彼此接触的粒子相比相当程度地改善电传输,并对粘合强度作出协同贡献,使得实现的强度高于基于PSA的平均湿润面积预期的粘合强度。

[0092] 在另一有利方法中,首先在低于金属合金熔融温度的温度形成片状元件与被粘物之一的初步组装。以此方式可实施预成形片状元件在例如被粘物部分上的初步固定。然后,使其它被粘物与片状元件的其它侧面接触。压敏粘合剂性质导致组合件的立即形成,所以在一种有利的情况中不需要进一步固定被粘物。在这种方法的向前发展中,在这种与被粘物的最后粘合之后或者甚至之中,使用高于金属合金熔融温度的温度,从而导致该粘合具有协同促进的强度和增强的导电性。

[0093] 本发明的制品和方法优选用于粘合电子电器的结构单元,例如,消费性电子商品、娱乐电子,或者通信电子产品(例如,用于蜂窝式便携无线电话、PDA、膝上型电脑和其它电脑、数码相机和显示设备如显示器、数码阅读器,或者有机发光二极管显示器(OLED))领域的那些,以及用于太阳能电池模块(例如,硅太阳能电池、电化学染料太阳能电池、有机太阳能电池或者薄层电池),或者电化学电池,例如电解槽或者燃料电池。装配单元目前被认为包括在电子电器中使用的所有组件及其集合,例如电子元件(离散的和集成组件)、外壳零件、电子模块、天线、显示器领域、保护板、非填充电路板和/或填充电路板等。

实施例：

[0094] 粘合剂厚度为200 μm 的本发明的压敏粘合剂片状元件的粘合强度在剥离试验中以180°的角度和以300mm/min的除去速度根据ISO 29862:2007 (方法3) 测定。所有粘合、贮存, 和测量操作在室温 (23℃) 在控制气候条件下 (在50%相对湿度) 进行。剥离试验在三个20mm宽的试样上进行, 粘合强度在两周的粘合时间/老化期之后测定, 这里报告的值为算术平均值。

[0095] 使用的载体材料是可得自Coverne (Italy) 的那种聚酯膜, 其为改善粘合剂锚固而在表面上有蚀刻和厚度为25 μm 。使用的基材是厚3mm的轧制的黄铜板, 其在每次测量之前用丙酮清洁。

[0096] 为了测量导电性, 在粘合中, 在200 μm 厚的PSA膜的两个侧面上使用50 μm 厚的黄铜箔片, 并通过在23℃层合制备圆形试样, 面积为6.45cm²。体积电阻在室温 (23℃) 和50%相对湿度根据ASTM D 2739类推测量, 电极压力为76kPa。报告三次测量的平均值。

[0097] 在与此偏差中, 在选择的实施例的情况中, 所述粘合在升高的施用温度在加热的辊层合器中, 在所报告的特定温度产生。然而, 试样的测试总是在上述条件下进行。

[0098] 所用的PSA如下:

[0099] 粘合剂1:

[0100] 压敏丙烯酸酯粘合剂, 其含有30wt%丙烯酸乙基己基酯, 67wt%丙烯酸丁基酯, 和3wt%丙烯酸作为共聚单体。

[0101] 为了制备丙烯酸酯PSA, 使各种共聚单体以本领域技术人员已知的方式在石油醚和丙酮的混合物中聚合。然后将溶剂通过脱挥挤出机从所得的丙烯酸酯聚合物材料除去。

[0102] 所用的纤维状填料如下:

[0103] 纤维1: 铜纤维F08 (0.8mm长, 60 μm 厚), 来自Deutsches Metallfaserwerk, Neidenstein

[0104] 纤维2: 铜纤维F3 (3mm长, 180 μm 厚), 来自Deutsches Metallfaserwerk, Neidenstein

[0105] 所用的低熔点金属合金如下:

[0106] 金属1: MCP 200 (熔点199℃), 来自HEK, Lübeck

[0107] 金属2: MCP 62 (熔点60℃), 来自HEK, Lübeck

[0108] 制备以下混配制剂 (数量数值以wt%计):

[0109]

实施例	PSA [wt%]	纤维[wt%]		金属[wt%]	
	1	1	2	1	2
	1	1	2	1	2
1	40	20		40	
2	20	20		60	
3	25	35		40	
4	5	35		60	
5	32.5	27.5		40	
6	12.5	27.5		60	
7	30	20		50	
8	15	35		50	
9	22.5	27.5		50	
10	15	33		52	
11	15	40		45	
12	15	45		40	
13	15		40	45	
14	15		45	40	
15	15		35	50	
16	15	40			45
V1	15	85			
V2	15			85	

[0110] 混配制剂使用Coperion的ZSK25同向旋转双螺杆挤出机,以40的L/d比制备。在每种情况中选择温度状况以引起PSA和金属合金的完全熔融。在第一加工区中,制备PSA和金属合金的共混物,在第二加工区中向所述PSA和金属合金的共混物添加金属纤维。为了成形本发明的PSA膜,将扁平膜模头直接安装在挤出机上,并且挤出厚度为200 μ m的扁平膜。

[0111] 意料不到地发现,在挤出过程中可加工的纤维分数远高于现有技术已知的那些。

[0112] 在Haake的记录混配器中制备了对比例1,因为相应的制剂不再可挤出。以此方式制备的混配制剂用于在Laufer真空压机中制造厚度为200 μ m的压制的模制品。

[0113] 粘合强度和导电性也在下表中阐述:

[0114]

实施例	施用温度 [°C]	粘合强度 [N/cm]	体积电阻 [Ω·cm]	注释
1	23	3.1	1.92E-01	
2	23	1.9	1.41E-02	
3	23	2.0	1.40E-02	
4	23	1.2	4.16E-05	
5	23	2.7	6.14E-02	
6	23	1.5	1.71E-03	
7	23	2.6	6.16E-02	
8	23	1.9	1.70E-03	
9	23	2.2	1.40E-02	
10	23	1.9	2.02E-03	
11	23	2.0	1.07E-03	
12	23	2.0	6.44E-04	
13	23	1.9	8.10E-03	
14	23	2.2	1.01E-02	
15	23	2.1	3.24E-03	
16	23	2.9	3.17E-03	
16a	90	> 6	1.22E-03	载体材料破裂
对比例				
V1	23	2.2	1.36E0	
V2	23	1.4	9.35E1	

[0115] 实施例显示,与仅填充有纤维或者粒子的对比例相比,本发明的具有粘合的纤维网络的压敏粘合剂片状元件呈现显著提高的导电性。

[0116] 保持总体固体含量相同同时提高纤维分数倾向于导致较高的导电性和略微增加的粘合强度,这归因于纤维的较高导电性和网络的较大挠性。

[0117] 纤维越长,导电性就越低,这归因于更多取向至挤出膜的平面内。从这里得出的结论是平面内的导电性增加(实施例13-15)。

[0118] 在实施例16和16a(其中低熔点金属合金在施用温度熔融)中,出现以下协同效果:粘合强度和导电性同时增加。这归因于基材材料的改善的接触。