

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4159246号  
(P4159246)

(45) 発行日 平成20年10月1日(2008.10.1)

(24) 登録日 平成20年7月25日(2008.7.25)

(51) Int.Cl. F I  
**C09J 4/06 (2006.01)** C O 9 J 4/06  
**C09J 5/00 (2006.01)** C O 9 J 5/00

請求項の数 5 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2000-508744 (P2000-508744)	(73) 特許権者	590000422
(86) (22) 出願日	平成9年12月17日(1997.12.17)		スリーエム カンパニー
(65) 公表番号	特表2001-515090 (P2001-515090A)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(43) 公表日	平成13年9月18日(2001.9.18)		1000, セント ポール, スリーエム
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/023418		センター
(87) 国際公開番号	W01999/011727	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成11年3月11日(1999.3.11)		弁理士 青山 稔
審査請求日	平成16年12月17日(2004.12.17)	(74) 代理人	100088801
(31) 優先権主張番号	08/920,795		弁理士 山本 宗雄
(32) 優先日	平成9年8月29日(1997.8.29)	(72) 発明者	ジョン・ピー・バノベッツ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国55133-3427ミネ ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス ・ボックス33427

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密着印刷性接着剤組成物および前記組成物を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a)(i) 中空球、中実球またはそれらの混合球である、膨張性ゴム弾性ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球を微小球の乾燥重量で2.5~15重量%、および(ii) 該微小球を膨張させることが可能な少なくとも1種の重合性モノマーまたは重合性モノマーの混合物を微小球の乾燥重量で85~97.5重量%、を含有する密着印刷性接着剤組成物を提供する工程

(b) 密着印刷法を用いて基板に該密着印刷性接着剤組成物を組成物の粘度1~1000 Pa・s および降伏点0.25~100 Paで塗布する工程、を包含する密着印刷性接着剤組成物を用いる方法。

10

【請求項2】

前記接着剤組成物が熱可塑性ポリマーおよびコポリマー、半結晶性ポリマーおよびマクロマーを更に含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記接着剤組成物が機能性粒子を更に含有する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記密着印刷法がスクリーン印刷である請求項1記載の方法。

【請求項5】

前記接着剤組成物が熱活性化可能である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

## 【 0 0 0 1 】

## 技術分野

本発明は、接着剤および接着剤組成物に関し、詳しくは、微小球を含む接着剤組成物に関し、更に詳しくは、微小球を含有する印刷性接着剤組成物および前記組成物を製造する方法に関する。

## 発明の背景

## 【 0 0 0 2 】

印刷性接着剤またはパターン化性接着剤を実現する種々の方法が存在し、従来の流し塗布法に比べて幾つかの利点をもたらす。これらの利点には、基板上への接着剤の選択的な配置が挙げられ、それは、廃棄物の減少および取り扱いの改善をもたらす。各印刷法は、用

10

## 【 0 0 0 3 】

以下の表は、印刷法別に分類した印刷性材料の粘度の範囲および特性を記載している。

## 【表 1】

印刷材料の特性

印刷法	25°C での粘度 (P a s)**	概要*
リトグラフ法	15-35	高比重または濃厚(heavy)
グラビア法	~ 0.015	非常に流動性
フレキシソ印刷法	~ 0.015	比較的流動性
スクリーン印刷法	2	粘性およびバター様柔軟性

20

\*Graphics Art Manual, Arno Press, Ed. Janet N. Field, page 416~418, 492~496, 1980

\*\*Printing Inks, Pira International, Ronald Todd, page 296~297, 1994

30

## 【 0 0 0 4 】

印刷法は、2つの一般分野、すなわち密着（インプレッション）印刷および非密着（無衝撃）印刷に分類することができる。密着印刷は、印刷版または画像キャリアーと基板との間の直接密着を通して画像を転写する方法を指す。密着印刷法には、リトグラフ法、グラビア法、フレキシソ印刷法、およびスクリーン印刷法が挙げられる。それに反して、非密着印刷法は、基板との密着がほとんどまたは全くない方法を指す。非密着印刷法には、電子

40

## 【 0 0 0 5 】

スクリーン印刷は、印刷法および装置の両方が比較的単純であり、この方法を用いて印刷できる表面の多様性のために普及している密着印刷法である。スクリーン印刷法は、最初に、特定の表面上に印刷しようとするパターン、テキスト、画像などを形成しているステンシルをスクリーンメッシュ上に作成することを含む。スクリーンを準備すると、流体（普通はインキ）は、ステンシルが載ったメッシュの開き部分を通して押し出されて、この表面にパターンまたは画像が転写される。最終工程として、ひずみを防止すると共に、印刷されたパターンまたは画像の一体性を保存するために、流体を乾燥するか、あるいは別

50

に固定しなければならない。

【 0 0 0 6 】

スクリーン印刷は、8マイクロメートルから30マイクロメートルを超える厚さの間のどこかの比較的厚い流体膜を実現するために用いることができるので、他の印刷方法の中で独特である。この厚い被覆能力のために、スクリーン印刷は、接着剤の離散パターンを被覆するための理想的方法である。接着剤材料、特に感圧接着剤は、一般に、十分な厚さで被覆または印刷された場合のみ、高い内部強度および被着物からの完全な剥離性の望ましい特性を示す。

【 0 0 0 7 】

接着剤などのスクリーン印刷性流体は、印刷過程にスクリーンメッシュを通して押し出される時の十分な流体流動、および印刷されたパターンのにじみまたは浸透を防止するための適切な流動抵抗の両方を可能にする流動学的特性の特定の均衡をもたなければならない。こうした流体学的特性は、印刷流体の粘度および降伏点によって表現することができる。粘度は、一般に、連続ずれまたは連続流動に対する印刷流体の相対的抵抗として定義される。スクリーン印刷流体の粘度が低すぎる時、印刷後の過剰の流れは劣った画像解像度の原因になる。他方、高すぎる粘度を有する印刷流体は、スクリーンを通して不均一に流れ、目標表面への画像またはパターンの劣った転写の原因になる。

【 0 0 0 8 】

降伏点は、初期ずれに対する印刷流体の相対的抵抗を表すものである。スクリーン印刷に対する許容できる降伏点を有する流体は、静止している時に高い見掛け粘度を有するが、剪断力にさらされる時に容易に流れる。

【 0 0 0 9 】

高粘度材料に付随する画像の劣った転写の一部は、高粘度材料の「糸引き」に起因する。「糸引き」とは、スクリーンが基板から振り落とす時の材料の明白なストランドである。一部の接着剤組成物、特に、感圧接着剤組成物は、糸引きがちであるため、スクリーン印刷に対して好ましくない。糸引きは、組成物中のポリマーおよびプレポリマーの分子量を調節することによって減少させるか、または排除することができる。しかし、組成物からの高分子量ポリマーの排除は、接着性能を限定する可能性がある。

【 0 0 1 0 】

スクリーン印刷性に対するこれらの流動学的要件を満足させるための接着剤およびその他の被膜を改質する試みは、幾つかの経路をたどってきた。溶媒またはその他の担体液の被膜配合物への添加は、従来から、被膜配合物の流動性を調節するための1手段であった。溶媒の使用はスクリーン印刷性組成物をもたらすのに有効であるが、それには、溶媒の揮発によるスクリーンの目詰りの可能性および印刷後の溶媒の回収および処分の必要性を含む幾つかの好ましくない欠点がある。水性印刷性組成物を用いる時、類似の水除去および処分の工程段階および装置を必要とする。こうした乾燥段階はまた、数種の表面または基板の使用を限定しうる。感熱表面または基板を避けなければならないことが多い。

【 0 0 1 1 】

化学線源またはその他の放射線源への露光後に硬化させることができるスクリーン印刷性配合物は、溶媒系または水性組成物に付随する処理の難しさおよび懸念の幾らかを排除する。この方法を用いて、モノマー、開始剤、架橋剤およびその他の反応性成分の重合性混合物は他の被膜添加剤と混合され、この混合物は、表面上にスクリーン印刷される。印刷されると、画像またはパターンは、電子線、紫外線またはガンマ線などの放射線源を用いて照射され、硬化される。

【 0 0 1 2 】

幾つかのアプローチは、スクリーン印刷のための必須の流動学的特性を有する放射線硬化性配合物を得るために記載されてきた。モノマー成分と共重合できる1個以上の官能基を有するオリゴマーまたはポリマーなどの共反応性オリゴマーまたはポリマーは、反応性混合物の粘度を調整するために添加することができる。同様に、非官能性オリゴマーまたはポリマーも混合物に添加することができる。これらのアプローチの両方によるこれらの共

10

20

30

40

50

反応性および非官能性添加剤と未反応混合物および硬化生成物の両方との適合性は決定的な考慮事項である。これらのオリゴマーまたはポリマー流動学的添加剤の適合性不足は、外観および物理的特性が損なわれた硬化生成物の原因になりうる。

【 0 0 1 3 】

反応性混合物を部分的に重合することによりスクリーン印刷性接着剤配合物のために適する粘度をもたらす試みも行われてきた。部分的に重合された混合物が印刷されると、その後、画像またはパターンは、重合および硬化を完了させるために放射線に照射される。

【 0 0 1 4 】

しかし、反応混合物の直接添加または部分的な重合のいずれかによる高すぎる分子量の高分子材料の配合は、「糸引き」の原因になりうる。ポリマーの重量平均分子量は、スクリーン印刷中に伸長粘度を制限すると共に糸引きをより少なくするために、一般に 1 , 0 0 0 , 0 0 0 未満、好ましくは 6 0 0 , 0 0 0 未満である。しかし、分子量の制限は、こうした変更が接着特性を低下させうるので完全な解決方法ではない。

【 0 0 1 5 】

シリカなどの無機微粒子充填剤の添加は、放射線硬化スクリーン印刷性組成物の粘度および降伏点を調節するもう一つのアプローチである。こうした無機微粒子添加剤は、適する流動学的特性をもたらす一方で、被膜に均一に分散させるのが難しく、印刷されたパターンまたは画像の耐候性および外観の低下に導きうる。さらに、接着剤用途の場合、シリカまたは無機粒子の添加は、接着特性に極めて大きな影響を及ぼしうる。

【 0 0 1 6 】

膨張性ゴム弾性ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球は、一般に、アクリレート、メタクリレートおよび/またはビニルエステルモノマーおよびフリーラジカル重合性極性モノマーの微粒子懸濁重合生成物である。これらの重合は、多様な乳化剤、界面活性剤および安定剤の存在下、および/または微小球の生成を誘導し、微小球の凝集を防止する特定の工程条件下で行われる。用いられるモノマーおよび用いられる加工添加剤または方法に応じて、これらの微小球は、中空（すなわち、少なくとも1つの内部空隙または穴を有するもの）または中実（すなわち、内部空隙も穴もないもの）、粘着性または不粘着性、水分散性または溶媒分散性、軽度または高度に架橋されたもの、一定範囲の直径（約 0 . 5 ~ 約 3 0 0 マイクロメートル）および高分子形態であることが可能である。

【 0 0 1 7 】

こうした微小球、特に感圧接着特性を有する微小球は、水性懸濁液または溶媒分散液から被覆された時、多様な物品または基板に対する移動可能または除去可能な接着剤被膜をもたらすのに有用である。スクリーン印刷性接着剤被膜として、これらの懸濁液および分散液には、上述した水性または溶媒系印刷性被膜と同じ乾燥および担体液処分の欠点がある。さらに、こうした懸濁液または分散液から形成されるスクリーン印刷された接着剤被膜は、不連続被膜を生じうる。

【 0 0 1 8 】

一定範囲の接着特性およびその他の機能特性を有する複合材を形成するために、微小球はまた、膜形成接着剤ポリマーマトリックス材料と配合されてきた。これらの接着剤マトリックス材料の一般的に高い分子量と粘度のために、微小球のこうした配合物は、スクリーンメッシュを通して不均一に流れる不適切な流動学的特性を有し、印刷された時に好ましくない「糸引き」を示す。

【 0 0 1 9 】

微小球はまた、放射線硬化性高性能アクリル系感圧接着剤配合物中の充填剤として用いられてきた。こうした配合物中で、微小球は、フリーラジカル重合性モノマー混合物と混合される。この混合物は、その後、表面上に流し塗布され、熱源またはその他の放射線源に照射されることにより無酸素雰囲気中で重合される。重合された生成物は、重合したモノマー混合物が微小球の境界内に相互貫入ポリマー網目を形成する相互貫入感圧接着剤ポリマー網目と呼ばれる。

【 0 0 2 0 】

## 発明の要約

簡単に言うと、本発明の一つの態様において、(a)膨張性ゴム弾性微小球と(b)前記微小球を膨張させることが可能な少なくとも1種の重合性モノマーまたは重合性モノマーの混合物を含む密着印刷性接着剤組成物が提供される。本出願において用いられる「密着印刷性接着剤組成物」は、密着印刷法において用いることができ、その後硬化させることができる組成物である。硬化された密着印刷性接着剤組成物、すなわち、上の成分(a)および(b)の重合生成物は、一般に、「密着印刷性された接着剤」と呼ばれる。

### 【0021】

密着印刷性接着剤を製造するために、膨張性ゴム弾性微小球を流動学的改質剤として使用できることが見出された。適切な粘度と降伏点を有する組成物を提供するために微小球を重合性モノマー混合物と混合する時、これらの密着印刷性接着剤組成物は、スクリーン印刷後短時間でかなり滑らかな表面を形成するために十分に流動する。基板上に印刷後に印刷解像度を維持する、および/または十分な接着剤厚さを形成するために足りる高い降伏点をもたらすように、組成物は選択される。

10

### 【0022】

粘度を調整し接着性能を変更するために、熱可塑性ポリマーおよびコポリマー、半結晶性ポリマー、ならびにマクロマーなどの粘度調整剤を密着印刷性接着剤組成物に任意に添加してもよい。

### 【0023】

なおもう一つの実施形態において、機能性無機粒子を密着印刷性接着剤組成物に添加してもよい。例えば、導電材料を密着印刷性接着剤組成物に添加することにより、導電性の密着印刷性接着剤組成物を調製することができる。この用途において、本発明はまた、膨張した微粒子間にある導電粒子を濃縮する追加の利点をもたらす。微小球領域が組成物内の大量の空間を占めるので、導電接着剤組成物を含有する非微小球と比べて、より少ない導電粒子しか必要としない。

20

### 【0024】

機能性無機粒子のもう一つの例は、発光粒子の添加である。密着印刷性接着剤組成物に発光粒子を添加することにより、発光性の密着印刷性接着剤組成物を調製することができる。

### 【0025】

もう一つの実施形態において、(a)(i)膨張性ゴム弾性微小球と、(ii)前記微小球を膨張させることが可能な少なくとも1種の重合性モノマーまたは重合性モノマーの混合物を含む密着印刷性接着剤組成物を提供するステップと、(b)適する密着印刷法を用いて基板に密着印刷性接着剤組成物を塗布するステップとを含む密着印刷性接着剤組成物を用いる方法が提供される。

30

### 【0026】

本発明は、密着印刷性法に適用できる接着剤組成物を記載している。密着印刷法の例には、リトグラフ法、グラビア法、フレキソ印刷法、およびスクリーン印刷法が挙げられる。こうした印刷法は、基板の少なくとも1つの主要表面上に実際に接着剤が印刷された接着剤被覆物品を提供するために用いることができる。

40

### 【0027】

こうした物品には、テープ、旗、ノート、シート、信号系、フレキシブル回路、または従来の流し塗布技術を用いて製造することができる一切の物品が挙げられる。印刷性接着剤は、独自に、流し塗布法が接着剤のために不適切な「被覆」方法でありうる状況において利点をもたらすことができる。

### 【0028】

驚くべきことに、こうした組成物は、特にスクリーン印刷装置および方法に適合する非ニュートン流体学的特性を有する。これらの微小球含有組成物および方法は、事実上実質的に溶媒を含まず、糸引きおよびスクリーンメッシュ目詰りを阻止する。本発明の接着剤組成物は、密着印刷のために独自に有用である一方で、これらの組成物は、流し塗布法にお

50

いても用いることができる。但し、流し塗布可能な接着剤は、密着印刷性接着剤ほどには必ずしも有用ではないことが知られている。

【0029】

より好ましい実施形態において、本発明は、(a)膨張性ゴム弾性ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球約2.5～約15重量%、好ましくは約5～10重量%と、(b)前記微小球を膨張させることが可能な少なくとも1種の重合性モノマーまたは重合性モノマーの混合物約85～約97.5重量%、好ましくは約90～約95重量%とを含む密着印刷性接着剤組成物を提供する。本組成物は溶媒を実質的に含まず、非ニュートン流体学的挙動を示し、偽可塑性物として働く。本発明の組成物は、 $1\text{ sec}^{-1}$ の剪断速度において約1パスカル・秒(Pa s)～約1000パスカル・秒の範囲の粘度、 $100\text{ sec}^{-1}$ の剪断速度において約1パスカル・秒(Pa s)～約100パスカル・秒の粘度範囲および約0.25パスカル(P)～約1000パスカルの降伏点を有する。

10

【0030】

本発明において有用な膨張性ゴム弾性微小球は、好ましくは、懸濁重合法によって調製されるアクリレート系感圧接着性微小球である。それらの微小球は、中実球、中空球または混合球であってもよく、約0.5マイクロメートル～約300マイクロメートル、好ましくは約1～約100マイクロメートルの体積平均直径を有する。

【0031】

本発明において有用な重合性モノマーおよびこうしたモノマーの混合物は、膨張性ゴム弾性微小球を膨張させることが可能である必要があり、また硬化され密着印刷された接着剤材料の必要な特性に関して選択することができる。重合性モノマーまたは樹脂混合物の成分に応じて、本発明の密着印刷性被膜は、感圧接着剤特性または熱活性化接着剤特性のいずれかを示す。

20

【0032】

例えば、感圧接着剤密着印刷性配合物を必要とする場合、モノマーとコモノマーの重合生成物が約15未満のガラス転移温度を有するアルキルアクリレートエステルとモノエチレン系不飽和強化用コモノマーとを含む重合性モノマー混合物が好ましい。熱活性化接着剤密着印刷性組成物は、同じアルキルアクリレートエステルと、より高い割合のモノエチレン系不飽和強化用モノマーとから調製することができる。こうした熱活性化接着剤組成物のガラス転移温度は、一般に0より高い。但し、こうした温度は0未満でありうる。

30

【0033】

本出願において、「膨張性」とは、元の寸法より大きい程度に反応性モノマー混合物中で膨張すると共に、実質的に個々の粒子の分散液を形成する架橋高分子材料を意味する。

【0034】

「ゴム弾性」とは、元の長さの少なくとも2倍に伸ばすことができ、力を開放すると実質的に(元の寸法の一般に少なくとも約75%、好ましくは少なくとも約90%)元の寸法に迅速に縮む非晶質または非結晶性材料を意味する。

【0035】

「実質的に溶媒を含まない」とは、大量の溶媒を用いずに、すなわち、スクリーン印刷性組成物の5重量%未満、好ましくは、約2%未満、更に好ましくは添加溶媒全くなしで調製された組成物を意味する。

40

【0036】

「溶媒」とは、例えば、トルエン、ヘプタン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、およびそれらの混合物を含め、産業において一般に用いられる従来の有機溶媒を意味する。

【0037】

「感圧接着剤」とは、室温で極めて粘着性であり、指圧より大きい圧力を要することなく単に接触すると多様な異なる表面に強く接着し、にもかかわらず十分に凝集性で弾性の性質を有して、極めて粘着性であるにもかかわらず、指で扱うことができ、残留物を残さず

50

に滑らかな表面から除去できる接着剤材料を意味する (Pressure - Sensitive Tape Council Test Methods, 1985, p. 5)。

【0038】

「熱活性化接着剤」とは、熱または圧力またはその両方を加えると強く接着する接着剤材料を意味する。

【0039】

好ましい実施形態の説明

密着印刷性接着剤組成物を製造するために、膨張性ゴム弾性微小球を用いることができることが見出された。適切な粘度と降伏点を有する組成物を提供するために微小球を重合性モノマー混合物と混合する時、これらの密着印刷性接着剤組成物は、密着印刷後短時間でかなり滑らかな表面を形成するために十分に流動する。基板上に印刷後に印刷解像度を維持するために十分に高い降伏点をもたらすように、組成物は選択される。

【0040】

(a) 膨張性ゴム弾性微小球と (b) 前記微小球を膨張させることが可能な少なくとも1種の重合性モノマーまたは重合性モノマーの混合物とを含む密着印刷性接着剤組成物が提供される。

【0041】

理論によって拘束しようとする積もりはないが、本発明のこれらの密着印刷性接着剤組成物の流動学的特性は、モノマー混合物によるゴム弾性粒子の膨張に依存すると思われる。材料に対する粘度の大幅な増加は、膨張した粒子の妨げられた流動に起因すると思われる。剪断力を加えると、粒子は変形し、互いに交わって流れる。剪断力を取り去ると、粒子は、その架橋された性質のために、同時に粘度が増加するにつれて元の形状に戻る。

【0042】

膨張性ゴム弾性微小球

本発明の密着印刷性接着剤組成物の膨張性ゴム弾性微小球は、懸濁、分散、直接乳化および改良乳化技術によって製造することができる。好ましくは、膨張性ゴム弾性微小球は、例えば、米国特許第3,691,140号、第4,166,152号、第4,495,318号、第4,786,696号、第4,988,467号、第5,045,569号、第5,508,313号および第5,571,617号に記載されている懸濁重合法により製造される。これらの特許の開示を本明細書において参考として包含する。好ましい膨張性ゴム弾性微小球は、ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球である、

【0043】

好ましい懸濁重合法において、膨張性ゴム弾性ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球は、一般に、(メタ)アクリル酸および/またはビニルエステルモノマーを含み、任意にフリーラジカル重合性極性コモノマーも含有する油相と、少なくとも1種の懸濁安定剤または界面活性剤を有する水性媒体を含む水相中の油溶性フリーラジカル開始剤とを形成することにより製造することができる。用いられるモノマー、コモノマー、架橋剤、安定剤、界面活性剤の種類と量、反応条件、その他の組成物および工程選択肢に応じて、これらの微小球は、中空(すなわち、少なくとも1つの内部空隙または穴を有するもの)または中実(すなわち、内部空隙も穴もないもの)、粘着性または不粘着性、水分散性または溶媒分散性、軽度または高度に架橋されたもの、一定範囲の直径(約0.5~約300マイクロメートル)および高分子形態であることが可能である。

【0044】

膨張性ゴム弾性ポリアクリレート微小球中で用いられる(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、非第三アルキルアルコールのモノ官能性不飽和(メタ)アクリレートエステルである。これらのアクリレートのアルキル基は、好ましくは、4~14個(更に好ましくは4~10個)の炭素原子を含む。有用なモノマーの例には、s-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソデシルアクリ

レート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。n - ブチルアクリレート、s - ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレートおよびそれらの混合物は特に好ましい。これらの内で、イソオクチルアクリレートおよび2 - エチルヘキシルアクリレートは最も好ましい。

#### 【0045】

膨張性ゴム弾性ポリビニルエステル微小球を形成するために有用なビニルエステルモノマーは、1 ~ 14 個（好ましくは7 ~ 12 個）の炭素原子（カルボキシル炭素原子を計算に入れない）を有する直鎖または分岐カルボン酸から誘導される不飽和ビニルエステルである。適するビニルエステルモノマーには、ビニルプロピオネート、ビニルペラルゴネート、ビニルヘキサノエート、ビニルカプレート、ビニル2 - エチルヘキサノエート、ビニルオクタノエート、ビニルデカノエート、ビニルラウレートおよびそれらの混合物が挙げられる。ビニルカプレート、ビニル2 - エチルヘキサノエート、ビニルラウレートおよびそれらの混合物は特に好ましい。

#### 【0046】

ホモポリマーとして約 - 20 ~ 0 より高いガラス転移温度を有する（メタ）アクリレートエステルまたはその他のビニルモノマー、例えば、エチルアクリレート、t - ブチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ブチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリルおよびそれらの混合物などは、得られる微小球のガラス転移温度が約0 未満であるかぎり、1 種の（メタ）アクリレートおよびビニルエステルモノマーと合わせて用いてもよい。

#### 【0047】

本発明において有用な膨張性ゴム弾性ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球は、（メタ）アクリル酸エステルまたはビニルエステルモノマーと共重合可能なフリーラジカル重合性極性モノマーを更に含む。フリーラジカル重合性極性モノマーは、微小球の凝集強さ、貯蔵安定性、極性表面への接着力、およびガラス転移温度を改善するか、または変更するために添加してもよい。極性モノマーを約1 ~ 20 重量部以下の量で配合することが好ましい。

#### 【0048】

フリーラジカル重合性極性モノマーは、（メタ）アクリル酸エステルまたはビニルエステルモノマーとの共重合可能性に加えて、水溶性および油溶性の両方であると共に、極性置換基としてアミド、ニトリル、ヒドロキシルおよびカルボン酸（酸の塩を含む）基の中の1 種を含むモノマーである。適する極性モノマーには、モノオレフィン系モノカルボン酸、モノオレフィン系ジカルボン酸、それらの塩、アクリルアミド、N - 置換アクリルアミド、N - ビニルラクタムおよびそれらの混合物が挙げられる。有用な極性モノマーのこれらの種類の代表的な例には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、スルホエチルメタクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、t - ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、およびヒドロキシエチルメタクリレートが挙げられる。ナトリウムメタクリレート、アンモニウムアクリレート、ナトリウムアクリレート、トリメチルアミンp - ビニルベンズイミド、N , N - ジメチル - N - （ベータ - メトキシ - エチル）アンモニウムプロピオネートベタイン、トリメチルアミンメタクリルアミド、1 , 1 - ジメチル - 1 - （2 , 3 - ジヒドロキシプロピル）アミンメタクリルアミドおよびそれらの混合物などのイオン性モノマーも有用である。アクリル酸、ナトリウムアクリレート、N - ビニルピロリドンおよびそれらの混合物は特に好ましい。

#### 【0049】

本発明において有用な膨張性ゴム弾性微小球は、多官能性フリーラジカル重合性架橋剤も含有することが可能である。こうした架橋剤は、微小球を内部的に架橋させることにより個々の微小球の凝集強さおよび溶媒不可溶性を高めることができる。「多官能性」とは、



2 個以上のフリーラジカル重合性オレフィン系不飽和基を有する架橋剤を指す。有用な多官能性架橋剤には、ジオール（例えば、ブタンジオール）、トリオール（例えば、グリセロール）、およびテトロール（例えば、ペンタエリトリトール）の（メタ）アクリル酸エステル、高分子多官能性（メタ）アクリレート（例えば、ポリ（エチレンオキシド）ジアクリレートおよびポリ（エチレンオキシド）ジメタクリレート）、ポリビニル系化合物（例えば、置換および非置換ジビニルベンゼン）、二官能性ウレタンアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0050】

架橋剤を用いる時、それは、一般に、約 0.15 等価重量 % 以下のレベルで用いられる。約 0.15 等価重量 % より多いと、微小球は、感圧接着剤品質を失う傾向であり、最終的に、室温で接触すると非粘着性になる。非粘着および粘着性微小球は本発明において有用である。しかし、架橋レベルは粒子の膨張可能性に影響を及ぼし、架橋が高ければ高いほど粒子の膨張は小さくなる。少ない粒子配合率で粒子の膨張を確実に増大させ、また必要な流動学的特性を達成するために、低いレベルの架橋剤は好ましい。

10

【0051】

所定の化合物の「等価重量 %」は、当該化合物の当量数を全微小球組成物中のフリーラジカル重合性不飽和の総当量数で除したものと定義される。当量は、グラム数を等価重量で除したものである。等価重量は、分子量をモノマー中の重合性基の数で除したものと定義される（一つの重合性基しかないモノマーの場合、等価重量 = 分子量）。

【0052】

20

架橋は、連鎖移動剤の使用によって調節することも可能である。有用な連鎖移動剤は、アクリレートのフリーラジカル重合のために通常適するものである。本発明の実施技術において有用な連鎖移動剤には、四臭化炭素、n - ドデシルメルカプタン、イソオクチルチオールグリコレート、およびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。連鎖移動剤（複数を含む）を用いる場合、それは、全重合性組成物の 0.01 ~ 1 重量 % の量で存在する。

【0053】

有用な油性フリーラジカル開始剤は、アクリレートまたはビニルエステルモノマーのフリーラジカル重合のために通常適し、油性であると共に、一般に 20 で 1 g / 水 100 g 未満の極めて小さい水溶性であるものである。こうした開始剤の例には、アゾ化合物、ヒドロペルオキシド、過氧化物など、およびベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、2,2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノンなどの光開始剤が挙げられる。開始剤は、一般に、全重合性組成物の約 0.01 重量 % から約 10 重量 % 以下、好ましくは約 5 重量 % 以下の範囲の量で用いられる。

30

【0054】

乳化重合において一般に用いられるものなどの実質的に水溶性の重合開始剤を使用すると、実質的な量のラテックスを生成させる。極端に小さい粒子サイズのゆえに、懸濁重合中におけるラテックスの有意ないかなる生成も好ましくない。

【0055】

膨張性ゴム弾性ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球は、より球状であってもよいが、ビードまたは真珠状になる傾向である。一般に、それらは、膨張前に、約 0.5 ~ 300 マイクロメートル（更に好ましくは約 1 ~ 100 マイクロメートル）の体積平均直径を有する。微小球は、中実球、中空球またはそれらの混合球であってもよい。中空微小球は、1 つ以上の空隙、すなわち、重合された球の完全に壁内の 1 つ以上の空間を含む。一般に、中空部は、平均直径 100 マイクロメートル未満である。

40

【0056】

中空球を必要とする場合、米国特許第 4,968,562 号に記載された「二段」プロセスまたは米国特許第 5,053,436 号に記載された「一段」プロセスのいずれかを介して得ることができる。

【0057】

50

中実感圧接着剤微小球は、必要な粒子を発生させるために十分な量のイオン系または非イオン系乳化剤を用いる懸濁重合技術を介して製造することができ、一般に、臨界ミセル濃度および/または保護コロイドに近いか、あるいは微細無機固形物などである。

【0058】

各懸濁重合法（中空球または中実球のいずれを製造するかを問わず）は、油相の（メタ）アクリル酸エステルまたはビニルエステルモノマーの重合が開始されるまでおよび開始した後、フリーラジカル重合性極性モノマーの全部または一部の添加を控えることにより修正してもよい。しかし、この場合、これらの成分は、（メタ）アクリル酸エステルまたはビニルエステルモノマーの100%転化の前に重合混合物に添加しなければならない。同様に、多官能性フリーラジカル重合性架橋剤（用いる場合）を微小球組成物のモノマーのポリマーへの100%転化前に随時添加することができる。好ましくは、開始が起きる前に架橋剤を添加する。

10

【0059】

重合性混合物

本発明の重合性混合物は、少なくとも1種の重合性モノマー、好ましくは、少なくとも1種のアルキルアクリレートモノマー約25～100重量部と、対応して強化用コポリマー約75～0重量部とを含む接着剤組成物から調製される。

【0060】

本発明の重合性モノマー混合物中の有用なアルキルアクリレートモノマーは、約100未満のホモポリマーガラス転移温度を有するモノマーである。有用なアルキルアクリレートは、アルキル部分において2～20個の炭素原子、好ましくは4～18個の炭素原子を有する非第三アルキルアルコールの不飽和モノ官能性（メタ）アクリル酸エステルである。有用なアルキルアクリレートモノマーの例には、n-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクタデシルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

20

【0061】

約25より高いホモポリマーガラス転移温度を有するモノエチレン系不飽和モノマーは、好ましくは、本発明のスクリーン印刷性接着剤中のアクリレートモノマーと共重合される。有用な共重合性モノマーの例には、（メタ）アクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの置換（メタ）アクリルアミド、アクリロニトリル、N-ビニルホルムアミドおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。共重合性モノマーを用いる時、アルキルアクリレートは、重量による全量を100として、約25～99重量部の量でスクリーン印刷性組成物中に存在し、共重合性モノマーは、75～1重量部の対応する量で存在する。

30

【0062】

モノマーの量および種類は、最終用途に対して必要とされる感圧特性または熱活性化特性をもたらすために変更することができる。より多い量のモノマーは、より小さい粘性をもたらす、熱活性化接着剤として適する一方で、より少ない量のモノマーは感圧接着剤に対してより適する。必要な特性を得るために、モノマーの種類も変更することもできる。強化用モノマー、すなわち、アクリル酸などの水素-結合部分を有するモノマーは、感圧スクリーン印刷性接着剤向けに約1～約15重量部の量で有用である。約15部より多い量は、熱活性化スクリーン印刷性接着剤として有用である。N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、およびイソボルニルアクリレートなどのモノマーは、約40重量部以下でスクリーン印刷性接着剤に感圧特性を付与する一方で、約40部より多い量は、熱活性化スクリーン印刷性接着剤をもたらす。

40

【0063】

本発明において重合性モノマー混合物として有用なモノマーのもう一つの種類は、約0未満のホモポリマーガラス転移温度を有する - オレフィンである。こうした有用なモノ

50

マーには、末端不飽和座を有する4～15個の炭素を含む不飽和炭化水素が挙げられる。例には、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよび1-ドデセンが挙げられる。

【0064】

本発明の密着印刷性接着剤組成物は、(a)約2.5～約15重量%、好ましくは約5～約10重量%の膨張性ゴム弾性ポリアクリレートまたはポリビニルエステル微小球および(b)約85～約97.5重量%、好ましくは約90～約95重量%の少なくとも1種の重合性モノマーまたは重合性モノマーの混合物を含む。本発明において微小球のレベルに関して用いられる「重量%」は、存在する微小球の乾燥重量について言う。一般に、約2.5重量%未満の微小球しか存在しない時、微小球は、粘度を大幅に増加させるために不十分な体積を占め、測定可能な降伏点を生じさせる。他方、15重量%より多い膨張性ゴム弾性微小球を用いる時、すべての重合性液は膨張して微小球に入り込み、粒状断片または接着剤断片が残る。これは、密着印刷に対する組成物の不十分な流動の原因になる。

【0065】

接着性能および粘度は、適切な分子量の熱可塑性ポリマーまたはコポリマー、あるいはマクロマーを上述の密着印刷性接着剤組成物の重合性混合物に添加することにより調節することもできる。好ましくは、ポリマー、コポリマーまたはマクロマーは、約100,000未満の重量平均分子量を有する。有用な熱可塑性ポリマーには、ELVACITE(商標)2045(アイシーアイ(ICI Americas)から市販されている)などのポリ(イソ-ブチルメタクリレート)などのアクリル系ポリマーが挙げられる。有用なコポリマーには、スチレンブタジエンコポリマーなどのブロックコポリマーおよびアクリル系コポリマーが挙げられる。有用なマクロマーは、アクリレートモノマーと共重合できるものであり、米国特許第4,554,324号に記載されており、アイシーアイ(ICI Americas)から市販されている(ELVACITE(商標)1010の商品名で)。この特許は本明細書において参考のために包含する。熱可塑性ポリマーは、約0～50重量%、好ましくは5～30重量%の量で組成物中に用いられる。

【0066】

さらに、密着印刷性接着剤組成物は、組成物に補足的チキソトロピーを付与するために、シリカなどのチキソトロブ剤も必要に応じて含む。剪断応力を受けるとチキソトロブ組成物の粘度は低下して、スクリーン印刷される時に流れる。剪断応力が取り去られると、チキソトロブ材料は粘度が急速に増加して、印刷された接着剤は、一旦基板上に印刷されていれば流れない。適するシリカは、商品名CAB-O-SIL(商標)(キャボット(Cabot Corporation)から市販されているM-5およびTS-720など)およびAEROSIL(商標)972シリカ(デグッサ(DeGussa Corporation)から市販されている)で市販されている。

【0067】

もう一つの実施形態において、密着印刷性接着剤組成物は導電性材料も含む。こうした材料には、アルミニウム、ニッケル、金、銅または銀などの金属粒子および球、ならびに被覆された銅、ニッケル、高分子およびガラス球ならびにアルミニウム、金、銀、銅またはニッケルなどの導電塗料で被覆された粒子が挙げられるが、それらに限定されない。各金属の種々の量の、鉛/錫合金などのはんだ粒子(カナダのシェリット・ゴードン(Sherritt Gordon Limited)から市販されている)も有用である。市販されている導電粒子の例には、導電ニッケル球(ニュージャージー州ワイコフのノバメット(Novamet, Inc.)から市販されている)が挙げられる。導電性材料は、日本のニホンカガク(Japan Chemicals, Inc.)、ニューヨーク州パージッパーニーのポッターズ(Potters Industries Inc.)およびカナダのシェリット・ゴードン(Sherritt Gordon Limited)からも入手できる。

【0068】

本発明の密着印刷性接着剤組成物中に用いられる導電性材料の量は、接着しようとする基板の種類および基板の最終用途に依存する。例えば、回路基板、あるいは異方導電性また

10

20

30

40

50

は「z」軸導電性を必要とする液晶ディスプレイ（LCD）にフレキシブル回路を相互接続する場合、密着印刷性接着剤組成物は、組成物の体積に対して1～20%、好ましくは1～10%の導電性材料を含有する。遮蔽または接地用途、例えば、プリント回路基板をヒートシンクに接地する、あるいは電磁障害（EMI）遮蔽のために接着する際に、スクリーン印刷性接着剤組成物は、組成物の体積に対して1～80%、好ましくは1～70%の導電性材料を含有する。

#### 【0069】

もう一つの好ましい実施形態において、密着印刷性接着剤組成物は発光粒子も含む。こうした材料には、ユーロピウムでドーパされた酸化イットリウムなどのドープラント酸化物などの金属酸化物粒子および球、あるいは硫化亜鉛などのドーパ金属硫化物が挙げられるが、それらに限定されない。追加の例には、発光材料を被覆されたまたは発光材料を封入している高分子およびガラスの球と粒子が挙げられる。市販されている発光粒子の例には、カリフォルニア州サンマテオのウェストレーク・レアアース（Westlake Rare Earth Industries）からのユーロピウムドーパ酸化イットリウム、あるいはペンシルバニア州ランカスターのニチア・アメリカ（Nichia America Corporation）から入手できる酸化亜鉛/亜鉛発光体が挙げられる。

#### 【0070】

本発明の密着印刷性接着剤組成物は、好ましくは開始剤も含む。重合性モノマー混合物がアルキルアクリレートモノマーおよびモノエチレン系不飽和強化用モノマーを含む時に用いられるフリーラジカル開始剤は当該技術分野において公知であり、好ましくは光活性化される。好ましい実施形態において、開始剤は光開始剤であり、その例には、2,2, -ジメトキシ - 2,2 - フェニルアセトフェノンなどの置換アセトフェノン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル、アニソインメチルエーテルなどの置換ベンゾインエーテル、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換 - ケトール、ホスフィンオキシド、および高分子光開始剤が挙げられるが、それらに限定されない。光開始剤は、IRGACURE（商標）184、IRGACURE（商標）651、IRGACURE（商標）369、IRGACURE（商標）907などの商品名IRGACURE（商標）でチバガイギー（Ciba Geigy Corp.）、商品名ESCACURE（商標）でサルトマー（Sartomer）、商品名LUCIRIN（商標）TPOでビーエーエスエフ（BASF）などの供給業者から市販されている。

#### 【0071】

フリーラジカル光開始剤は、光開始剤の種類および分子量に応じて約0.001pph～約5pphの量で用いることができる。一般に、より小さい分子量の材料は、約0.001pph～約2pphの量で用いられる一方で、より大きい分子量の材料は、約0.1pph～約5pphの量で用いられる。

#### 【0072】

重合性モノマー混合物が不飽和炭化水素である時に用いられる開始剤は、アクリレートの存在下で - オレフィンを重合することが可能な触媒である。好ましくは、パラジウムに基づく有機金属触媒が用いられる。詳しくは、これらの触媒は、ジイミン配位子との陽イオンパラジウム錯体である。これらの触媒は、w o 9 7 / 1 7 3 8 0 に記載されており、こうした記載は本明細書において参考のために包含する。

#### 【0073】

架橋剤は、接着剤の凝集強さを改善するために密着印刷性接着剤組成物に添加することができる。有用な架橋剤には、1,6 - ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2 - エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレートおよびそれらの混合物に限定されないがそれらを含む、米国特許第4,379,201号に記載されたものなどの多官能性アクリレート、米国特許第4,737,559号に開示されたものなどの共重合性芳香族ケトンモノマー、米国特許第4,329,384号、第4,330,590号および第4,391,687号に開

10

20

30

40

50

示されたものなどの光活性トリアジン、オルガノシラン、ベンゾフェノンおよびイソシアネートが挙げられる。ジ-*t*-ブチルペルオキシドなどの熱活性化型有機過酸化化物も熱による架橋のために用いることができる。その他の有用な架橋剤には、ジョージア州スミルナのユーシービー・ラドキュア (UCB Radcure Inc.) から商品名 EBECRYL (商標) 230、EBECRYL (商標) 3605 および EBECRYL (商標) 8804 で、およびペンシルバニア州エクストンのサルトマー (Sartomer Co.) から CN104 (商標) で入手できるウレタンおよびエポキシジアクリレートオリゴマーが挙げられる。

#### 【0074】

架橋剤は、約 0.002 pph (アクリレートモノマー、すなわち、アルキルアクリレートおよび任意の強化用極性モノマー 100 部当たりの部) ~ 約 2 pph、好ましくは約 0.01 pph ~ 約 0.5 pph の量で加えられる。用いられる量は、架橋剤の官能基の量および分子量、ならびに接着剤の必要な特性に依存する。導電スクリーン印刷性接着剤の場合、架橋剤および連鎖移動剤の量が均衡して、接着中に接着剤が十分に流れて、導電粒子が互いにまたは基板の導電部分に接触して導電経路を形成することが好ましい。なおさらに、接着剤は、十分な接着剤特性をもたらすために足りる強度を維持する。

10

#### 【0075】

連鎖移動剤の使用によって架橋を制御することもできる。有用な連鎖移動剤は、アクリレートのフリーラジカル重合のために通常適するものである。本発明の実施技術において有用な連鎖移動剤は、四臭化炭素、*n*-ドデシルメルカプタン、イソオクチルチオグリコレートおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。連鎖移動剤は、用いる場合、全重合性組成物の 0.01 ~ 1 重量% の量で存在する。

20

#### 【0076】

オレフィン基板上の表面などの、ある低エネルギー表面への接着力を高めるために、粘着付与剤も密着印刷性組成物の分散液に添加することができる。有用な粘着付与剤には、水素化炭化水素樹脂、フェノール変性テルペン、ポリ(*t*-ブチルスチレン)、ロジンエステルおよびビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。適する粘着付与樹脂は市販されており、それらには、例えば、REGALREZ (商標) 1085、REGALREZ (商標) 1094、REGALREZ (商標) 6108、REGALREZ (商標) 3102 および FORAL (商標) 85 などの、ハーキュレス (Hercules) から商品名 REGALREZ (商標) および FORAL (商標) で販売されているものが挙げられる。

30

#### 【0077】

粘着付与剤は、用いられる時、約 1 ~ 約 100 pph、好ましくは 2 ~ 60 pph、更に好ましくは 3 ~ 50 pph の量で用いることができる。

#### 【0078】

重合および必要な最終特性に影響を及ぼさないかぎり、望ましい特性をもたらすために必要な量で、その他の補助剤を密着印刷性接着剤組成物中に加えることができる。さらに、こうした補助剤を混合前、重合中に膨張性ゴム弾性微小球に添加することができる。有用な補助剤には、染料、顔料、充填剤、カップリング剤および熱伝導剤が挙げられる。

40

#### 【0079】

本発明の密着印刷性接着剤組成物は、好ましくは、微小球を重合性モノマー混合物と混合し、その後、開始剤を添加することにより製造される。重合性モノマー溶液は、架橋剤、粘着付与剤、連鎖移動剤、高分子材料を既に含有していてもよい。任意の溶媒または無機粒子などのその他の添加剤も分散液に配合することができる。

#### 【0080】

密着印刷性接着剤組成物は、テープおよびシートなどの接着剤被覆物品の製造において有用である。テープは、一般に、長さ比べて狭い幅のものである。シートは、一般に長さと幅が等しく、一般に、テープと同じ方式で製造することができる。テープは、一般に剥離被膜を両面に被覆されたライナー上にスクリーン印刷性接着剤を形成している転写テープとして製造することができる。テープは、接着剤を裏材料に永久接着させることにより

50

製造することもできる。接着剤を裏材料に永久接着されたテープは、転写テープの接着剤を裏材料に積層することにより、あるいは組成物を裏材料上に印刷し裏材料上で接着剤を硬化させることにより製造することができる。テープは、裏材料の両面上に接着剤の層を載せた二重被覆テープであることも可能である。有用な裏材料には、流延および延伸ポリエステル、流延および延伸ポリプロピレン、ポリエチレンから製造されるものなどの高分子フィルム、紙、金属箔、織布、不織布、ポリオレフィンおよびポリアクリレートから製造されるものなどの発泡体が挙げられる。適するアクリル発泡体の例は、米国特許第4,415,615号に開示されたものである。適するポリオレフィン発泡体には、架橋ポリエチレン発泡体およびポリエチレン/ EVA 発泡体が挙げられる。

#### 【0081】

本発明の密着印刷性接着剤組成物は、表面の選択された部分上にのみ接着剤を載せることが必要である場合、基板上に直接スクリーン印刷するために特に有用である。1つのこうした基板はフレキシブル電気回路である。フレキシブル電気回路は、一般に、エッチングされて導電回路トレースを形成されている、銅などの導電金属を被覆された高分子フィルムを含む。高分子フィルムは一般にポリイミドである。但し、ポリエステルなどの他の種類のフィルムも用いられる。適するフレキシブル回路は、ミネソタ州セントポールのスリーエム (Minnesota Mining and Manufacturing Company) および日本グラファイト (Nippon Graphite, Ltd.) のような供給業者から市販されている。フレキシブル回路は、米国特許第4,640,981号、第4,659,872号、第4,243,455号および第5,122,215号にも記載されている。これらの種類の用途の場合、接着剤用の好ましいスクリーン印刷性組成物は、アルキルアクリレートモノマー約25~99部、酸を含有しない少なくとも1種の強化用モノマー75~1部、および導電粒子1%~10体積%を含む。好ましくは、モノマーはイソボルニルアクリレートであり、導電粒子は約1体積%~5体積%の量で存在する。

#### 【0082】

フレキシブル電気回路は、2つの回路基板間、あるいは回路基板と液晶ディスプレイ (LCD) との間などで電気的な相互接続を行わなければならない電子装置中に用いられる。こうしたコネクタは、計算機、コンピュータ、ポケットベルおよび携帯電話など多様な電子機器中で有用である。

#### 【0083】

本発明の目的、特徴および利点を以下の実施例によって更に説明するが、これらの実施例において引用した特定の材料および量、ならびにその他の条件および詳細事項は本発明を不当に限定するために解釈されるべきではない。すべての材料は、例えば、アルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical) から市販されており、特に指定されていないかぎり当業者に対して知られており、あるいは明らかである。実施例において、すべての部および百分率は、特に指示しない限り重量による。報告されるすべての分子量は、単位グラム/モルの数平均分子量である。

#### 【0084】

実施例

試験方法

降伏応力

この試験は、粘性流体の流動特性の測定である。降伏応力は、低い降伏応力値のサンプルの場合、コーンおよびプレート形状またはカップおよびボブ形状の Bohlin CS-50 で測定した。ギャップは150マイクロメートルであった。ボブの加えられた応力および回転速度の作用のもとでの材料流動を測定して、剪断速度を計算する。剪断応力運動曲線に対する適切な上方および下方限界を選択することにより、降伏応力に関する情報を決定する。

#### 【0085】

剪断粘度

コーンおよびプレート形状のBohlin VORレオメータ、あるいはカップおよびボブ形状のBohlin CSレオメータで分散液の剪断粘度を測定した。両方の実験装置でギャップを150マイクロメートルに設定した。Bohlin VORレオメータの場合、一定速度でプレートを移動させることにより材料に歪みを加える。材料が上方コーンに及ぼした応力をその後測定する。剪断応力運動曲線に対する適切な上方および下方限界を選択することにより、剪断粘度に関する情報を決定する。Bohlin CSレオメータの場合、材料に制御された応力を加え、ボブの回転速度を測定して、サンプルの剪断速度および粘度を計算する。

#### 【0086】

##### 導電率

この試験は、接着層および導電回路を通して電気抵抗を測定する。プリント回路基板(FR-4試験基板)とITO被覆ガラスプレート(日本の日本板ガラス(Nippon Sheet Glass))から入手できる20オーム/スクエアシートの固有抵抗)との間に、直線153マイクロメートル(8ミル)ピッチ接着剤被覆フレキシブル回路(ミネソタ州セントポールのスリーエム(Minnesota Mining and Manufacturing Co.から入手できる、接着剤のない3M Brand Heat Seal Connector)を接着することにより、試験サンプルを作成する。フレキシブル回路の回路トレースを回路基板上の対応するトレースに整列させ、感圧接着剤の場合は手による圧力によって、あるいは熱活性化接着剤の場合はホットバーによって接着させる。145 および54.4気圧または15秒で設定された3mm×25.4mmサーモード(ヒューズ・エアクラフト(Hughes Aircraft)からのTCW125)によって、ホットバー接着を達成する。フレキシブル回路の他方端をITO被覆ガラス基板に接着させる。接着剤相互接続の電気抵抗は、相互接続のせいでない正味抵抗を約150ミリオームに最小化するように、ASTM B-539-90に記載された原理を用いる4ワイヤー方法によって測定する。

#### 【0087】

##### 90°剥離接着力

感圧接着剤の場合は手による圧力によって、あるいは熱活性化接着剤の場合はホットバー接着によって接着することにより、FR-4回路基板または酸化インジウム錫ガラスプレート(日本の日本板ガラス(Nippon Sheet Glass))から入手できる20オーム/スクエアシートの固有抵抗)のいずれかに接着剤でフレキシブル基板を接着することによりこの試験を実施する。145 および54.4気圧または15秒で設定された3mm×25.4mmサーモード(ヒューズ・エアクラフト(Hughes Aircraft)からのTCW125)によって、ホットバー接着を達成する。回路基板をInstron(商標)Tensile Testerの固定具の上方顎に取り付けて、上方顎に取り付けられたフレキシブル回路を90°の角度で引く。フレキシブル回路の幅は1.9~2.5cmである。顎分離速度は、分当たり2.54ミリメートルであり、結果をグラム/センチメートルで記録した。

#### 【0088】

10

20

30

## 用語解説

2691A	ロームアンドハース (Rohm and Haas Company) から入手できるコア/シェル高分子粒子。粒子はスチレンブタジエンのコアとポリ (メチルメタクリレート) のシェルとからなる。
AA	アクリル酸
AC3355	タケダ・ケミカル (Takeda Chemical Company) から入手できるコア/シェル高分子粒子。粒子サイズは0.5マイクロメートルである。粒子は架橋ブチルアクリレート/エチルアクリレートのコアとポリ (メチルメタクリレート) のシェルとからなる。
AmA	アンモニウムアクリレート
BA	n-ブチルアクリレート
BDA	1,4-ブレンジオールジアクリレート
EBECRYL™ 230	ユーシービー・ラドキュア (UCB Radcure Inc.) から入手できるウレタンジアクリレートオリゴマー架橋剤
ELVACITE™ 2045	アイシーアイ (ICI Americas) から入手できるポリ (イソブチルメタクリレート) 熱可塑性ポリマー
HDDA	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート
I BOA	イソボルニルアクリレート
I OA	イソオクチルアクリレート
i-Pr	イソプロピル
IRGACURE™ 651	チバガイギー (Ciba-Geigy) から市販されている2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光開始剤
KM330	ロームアンドハース (Rohm and Haas Company) から入手できるコア/シェル高分子粒子。材

10

20



	料はアクリルのコアとポリ（メチルメタクリレート）のシェルとからなる。	
K-樹脂	フィリップス（Phillips Petroleum）から入手できるポリ（スチレン- <i>c o o</i> -ブタジエン）熱可塑性コポリマー	
LUCIRIN™	TPO	ビエーエスエフ（BASH）から市販されているジフェニル（2，4，6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド光開始剤
MMA	メチルメタクリレート	
MSA	微小球接着剤	
Pas	パスカルー秒	
Poly（IOA）	標準合成手順により溶液重合によって製造されたポリ（イソオクチルアクリレート）	
PSA	感圧接着剤	
REGALREZ™	1094	ハーキュレス（Hercules）から市販されている炭化水素樹脂粘着付与剤
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Eu	ウェストレーク・レアアース（Westlake Rare Earth Industries）から市販されているユーロピウムドーブイットリウム酸化物発光体	
ZnO/Zn	ニチア・アメリカ（Nichia America Corporation）から市販されている亜鉛ドーブ酸化亜鉛発光体	

## 【0089】

## 実施例

## 微小球Aの製造

メカニカル・スターラー、熱電対および真空と窒素用の出入りラインを備えた1リットル樹脂フラスコ中で、450グラムの脱イオン水、3グラムのアクリル酸を濃縮水酸化アンモニウムでpH7に中和した。その後、アンモニウムラウリルスルフェートの25%固体水溶液6.0グラムの反応器に添加した。水相を60に加熱し脱気した。別の容器中で、147グラムのイソオクチルアクリレートおよび過酸化ベンゾイルの70%固体粉末0.71グラムの混合した。水相が60に達すると、イソオクチルアクリレート溶液を添加し、反応を再び脱気した。60の温度を重合全体にわたり維持した。22時間後、分散液を冷却し、チーズクロスを通して濾過し集めた。光学顕微鏡法および粒子サイズ分析により、5～70マイクロメートルの直径と27.5マイクロメートルの平均粒子サイズを有する微小球が示された。過剰のメタノールによる沈降、濾過、真空炉における一晚の乾燥によってポリマーを回収した。

## 【0090】

## 微小球Bの製造

1000mlのビーカー中で、480グラムの脱イオン水およびアンモニウムラウリルスルフェートの25%固体水溶液5.12グラムの混合した。次に、320グラムのイソオクチルアクリレート中の過酸化ベンゾイルの75%固体粉末1.41グラムの溶液をビーカーに添加した。その後、各種成分を攪拌して白色分散液を生成させた。その後、分散液を均質化してマイクロメートルの大きさの粒子を生成させた。メカニカル・スターラー、熱電対および真空と窒素用の出入りラインを備えた1リットル樹脂フラスコに、均質化した混合物を投入した。分散液を65に加熱し、その後脱気した。25分後、反応温度は75に達した。その後、温度を65に戻し、8時間にわたり維持した。その後、フラスコを冷却し、チーズクロスを通して濾過し集めた。光学顕微鏡法および粒子サイズ分析により、0.5～5マイクロメートルの直径と2マイクロメートルの平均粒子サイズを有する微小球が示された。過剰のメタノールによる沈降、濾過、真空炉における一晚の乾燥によってポリマーを回収した。

## 【 0 0 9 1 】

## 微小球 C

メカニカル・スターラー、熱電対および真空と窒素用の出入りラインを備えた 1 リットル樹脂フラスコ中で、450 グラムの脱イオン水、9 グラムのアクリル酸、141 グラムのイソオクチルアクリレートおよび過酸化ベンゾイルの 70 % 固体粉末 0.7 グラムを混合し脱気した。過酸化ベンゾイルが溶解すると、アンモニウム라우リルスルフェートの 25 % 固体水溶液 6.0 グラムを添加した。反応を脱気し、20 時間にわたり 60℃ に加熱した。20 時間後、分散液を冷却し、チーズクロスを通して濾過し集めた。光学顕微鏡法および粒子サイズ分析により、20 ~ 120 マイクロメートルの直径と 57 マイクロメートルの平均粒子サイズを有する中空微小球が示された。A1C1<sub>3</sub> の 0.2 重量 % 水溶液による沈降、濾過、真空炉における一晩の乾燥によってポリマーを回収した。

10

## 微小球 D - G の製造

## 【 0 0 9 2 】

微小球 A について記載された手順により多官能フリーラジカル重合性架橋剤 (BDA) をさらに含む中実微小球 D - E を製造した。微小球 B について記載された手順により微小球 F - G を製造した。表 1 において、微小球製造の際に用いたモノマー投入量を詳述する。表 1 に示した直径は、微小球の体積平均直径を表している。

## 【 表 2 】

表 1

20

微小球 A - G のモノマー投入量および直径

微小球	微小球組成		直径(μm)
A	98/2	IOA/AmA	27.5
B	100	IOA	2
C	94/6	IOA/AA	57
D	98/2/0.05	IOA/AmA/BDA	24
E	97/2/1	IOA/AmA/BDA	29
F	98/2	IOA/AmA	1.1
G	98/2	IOA/AA	1.3

30

## 【 0 0 9 3 】

## 微小球分散液の製造

以下の実施例は、微小球の異なる組成物および重合性モノマー混合物を配合することにより得られた分散液の範囲を説明している。

40

## 【 0 0 9 4 】

## 印刷性分散液の製造

90 p p h のイソオクチルアクリレート (IOA) モノマー、10 p p h のアクリル酸 (AA) モノマーおよび 0.05 p p h のヘキサンジオールジアクリレート架橋剤 (HDDA) を含有する前形成混合物中に、表 1 に記載した組成の乾燥された微小球を分散させることにより実施例 1 ~ 18 を製造した。次に、0.25 p p h の I r g a c u r e (商標) 651 光開始剤を微小球分散液に添加した。例えば、実施例 1 において、427.5 グラムのイソオクチルアクリレートモノマー、47.5 グラムのアクリル酸モノマーおよび 0.2 グラムのヘキサンジオールジアクリレート架橋剤を含有する前形成混合物 475 グラム中で、25 グラムの微小球 A を膨張させ、分散させた。この混合物を O m n i (登録

50

商標)ミキサーにより2～5分にわたり高速で分散させた。その後、1.25グラムのIrgacure(商標)651光開始剤を分散液に添加した。表2において、種々の微小球組成物および配合率で製造した分散液を要約している。図1を参照すると、実施例1～3の分散液に対するずれ減粘特性を曲線1～3によりそれぞれ示し、指定している。

【表3】

表2

実施例	MSA	MSA 含有率	重合性モノマー	降伏応力 (Pa)
1	A	5	90/10/0.05 IOA/AA/HDDA	1.65
2	A	10	90/10/0.05 IOA/AA/HDDA	7.83
3	A	15	90/10/0.05 IOA/AA/HDDA	22.77
4	A	2.5	90/10/0.05 IOA/AA/HDDA	<0.14
5	A	10	IOA	19.4
6	A	10	MMA	120
7	A	10	BA	94.3
8	B	10	90/10/0.05 IOA/AA/HDDA	11.9
9	B	2.5	IOA	<0.14
10	C	10	IOA	202
11	D	8	IOA	17.7
12	E	10	IOA	<0.14
13	F	15	IOA	143
14	F	10	IOA	71.8
15	F		IOA	12.4
16	F	5	IOA	2.93
17	F	2.5	IOA	<0.14
18	G	10	IOA	200

【0095】

これらの実施例は、重合性混合物に対する微小球の流動学的効果を示している。分かるよ

10

20

30

40

50

うに、少ない微小球含有率（５％）においてさえ、相当な降伏応力および非ニュートン流動学的挙動を生じている。図１において、印刷性分散液中の膨張性ゴム弾性微小球含有率のレベルを調節することにより、同じ重合性混合物の剪断粘度特性を調整できることも実証している。

印刷性熱活性化接着剤の製造

【００９６】

６０ｐｐｈのイソボルニルアクリレート（ＩＢＯＡ）モノマーおよび４０ｐｐｈのイソクチルアクリレート（ＩＯＡ）モノマーを含有する前形成重合性混合物中に、表１に記載した組成の乾燥された微小球を分散させることにより実施例１９～２２を製造した。０．５ｐｐｈ（アクリレートモノマーに対して）のＥＢＥＣＲＹＬ（商標）２３０架橋剤および０．３ｐｐｈのＬＵＣＩＲＩＮ（商標）ＴＰＯ光開始剤を微小球／モノマー混合物に分散させた。例えば、実施例１９において、２８５グラムのイソボルニルアクリレートモノマー（ＩＢＯＡ）および１９０グラムのイソオクチルアクリレートモノマー（ＩＯＡ）を含有する前形成混合物４７５グラム中で、２５グラムの微小球Ａを膨張させ、分散させた。微小球をＯｍｎｉ（登録商標）ミキサーにより２～５分にわたり高速でモノマー混合物に分散させた。その後、２．３グラムのＥＢＥＣＲＹＬ（商標）２３０および１．４グラムのＬＵＣＩＲＩＮ（商標）ＴＰＯ開始剤を分散液に添加し溶解させた。これらの実施例ごとの降伏応力値を上述の通り測定し、表３に記載した。また、表３には、種々の微小球組成物および配合率で製造した分散液を要約している。

【表４】

表３

実施例	MSA	MSA 含有率	降伏応力(Pa)
19	A	5	6.62
20	A	10	66.8
21	B	8	11.2
22	G	5	42.2

【００９７】

これらの実施例は、熱活性化印刷性接着剤組成物中の微小球の配合を示している。驚くべきことに、粘着性微小球の配合にもかかわらず、接着剤組成物は、非粘着性である。

【００９８】

- オレフィン／微小球分散液の製造

- オレフィン重合性モノマー混合物に表１に記載した組成の乾燥された微小球ＡまたはＢを分散させることにより実施例２３～２６を製造した。１オクテンまたは１－ドデセンモノマーのいずれかの中で微小球を膨張させ、分散させ、１０℃に冷却した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解された触媒 $[\{2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}\{2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O}t\text{-Bu})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 触媒調製法はＷＯ９７／１７３８０に記載されているを分散液に添加した。分散液の温度を１６時間にわたり１０℃に維持した。その後、混合物をメタノールで沈降させ、酢酸エチルですすぎ、ヘプタンに再分散させ、メタノールで再沈し、集めた。例えば、実施例２６において、１０．１０グラムの微小球Ａを１９０．７グラムの１－オクテン中で膨張させ、分散させた。この溶液の３０．２０グラムを１０℃に冷却した。０．１４７グラムの $[\{2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}\{2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O}t\text{-Bu})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 触媒を１ｍｌの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解し、この触媒溶液を分散液に添加した。１６時間後、メタノールを分散液

に添加し、沈殿物を酢酸エチルですすぎ、ヘプタンに再分散させ、メタノールで再沈した。集めた固形物を室温で一晩乾燥した。1.8364グラムの褐色で若干粘着性の固形物（収率6%）を回収した。これらの実施例ごとの降伏応力を上述の通り測定し、表4に記録した。また、表4には、 $\alpha$ -オレフィンを変えて種々の微小球組成物および配合率で製造した分散液を要約している。

【表5】

表4

実施例	微小球組成物	微小球配合率 (重量%)	オレフィン	降伏応力 (Pa)
23	A	5	1-オクテン	0.23
24	B	5	1-オクテン	0.52
25	A	4	1-ドデセン	0.40
26	A	10	1-オクテン	41.5

10

20

【0099】

これらの実施例は、これらの微小球組成物の非アクリル系重合性混合物と合わせた使用を実証している。

【0100】

熱可塑性ポリマーの存在下での微小球分散液の製造

表5には、追加の熱可塑性ポリマーを含有するアクリレートモノマー混合物に分散された微小球の代表的な組成を記載している。アクリレートモノマーおよび熱可塑性ポリマーを含有する前形成混合物に表1に記載した組成の乾燥された微小球を分散させることにより実施例27～34を製造した。微小球の分散後、0.3pphのLUCIRIN（商標）TPO光開始剤（アクリレートモノマーに対して）を添加し溶解させた。例えば、実施例29において、19.2グラムのイソオクチルアクリレートモノマー（IOA）および28.8グラムのイソボルニルアクリレートモノマー（IBOA）に溶解された10.0グラムのELVACITE（商標）2045の前混合溶液に、2.0グラムの微小球Bを添加した。その後、0.14グラムのLUCIRIN（商標）TPO光開始剤を分散液に溶解させた。これらの実施例ごとの降伏応力を上述の通り測定し、表5に記録した。また、図2を参照すると、実施例29に対するずり減粘特性を曲線29により示し、指定している。

30

【表6】

表 5

実施例	MS	モノマー組成	MSA 含有率	ポリマー 含有率	ポリマー の種類	降伏応力 (Pa)
27	A	60/40 IBOA/IOA	8	20	Elvacite 2045	0.74
28	B	60/40 IBOA/IOA	5	5	Elvacite 2045	< 0.14
29	B	60/40 IBOA/IOA	4	20	Elvacite 2045	0.32
30	B	60/40 IBOA/IOA	4	20	K-樹脂	0.61
31	D	90/10/0.05 IOA/AA/0.05	10	1.5	Poly(IOA) IV=1.7	131
32	D	90/10/0.05 IOA/AA/0.05	10	1.5	Poly(IOA) IV=0.7	103
33	D	90/10/0.05 IOA/AA/0.05	10	1.1	Poly(IOA) IV=1.1	202
34	D	90/10/0.05 IOA/AA/0.05	10	4.25	Poly(IOA) IV=1.1	0.7

10

20

30

## 【 0 1 0 1 】

これらの実施例は、分散液への追加の熱可塑性ポリマーの配合の効果を実証している。接着剤組成物の流動学的特性に影響を与えるために、熱可塑性ポリマーの配合を用いることができる。

## 【 0 1 0 2 】

粘着付与された組成物の製造

アクリレートモノマー、熱可塑性ポリマーおよび粘着付与剤を含有する前形成混合物に表 1 に記載した組成の乾燥された微小球を分散させることにより実施例 35 ~ 38 を製造した。こうして、例えば、実施例 36 において、4.0 グラムの E L V A C I T E ( 商 標 ) 2 0 4 5 熱可塑性ポリマーおよび 2.5 グラムの R E G A L R E Z ( 商 標 ) 1 0 9 4 粘着付与剤を 6 0 / 4 0 I B O A / I O A モノマー溶液 4 7.5 グラムに溶解させた。2.5 グラムの微小球 B を O m n i ( 登 録 商 標 ) ミキサーにより 2 ~ 5 分にわたり高速でこの溶液に分散させた。これらの実施例ごとの降伏応力を上述の通り測定し、表 6 に記録した。

## 【 表 7 】

40

表 6

実施例	粘着付与剤 レベル	MSA 種類	MSA 含有率	ポリマー 添加	ポリマー 添加レベル	降伏応力 (Pa)
35	5	B	5	なし	0	1.67
36	5	B	5	Elvacite 2045	8	0.18
37	15	B	5	Elvacite 2045	8	0.22
38	5	A	10	Elvacite 2045	4	0.88

10

## 【 0 1 0 3 】

20

これらの実施例は、接着剤組成物内の粘着付与剤の使用を示している。粘着付与は、これらの組成物の流動学的性能および接着性能の追加の調整を考慮したものである。

## 【 0 1 0 4 】

発光粒子入り微小球分散液の製造

実施例 39 および 40 は、発光粒子を含有するアクリレートモノマー混合物に分散された微小球の代表的な組成物を記載している。微小球を Omni（登録商標）ミキサーにより 2 ～ 5 分にわたり高速でモノマー溶液に分散させた。発光粒子および 0.25 p p h の I R G A C U R E（商標）651 光開始剤を攪拌して分散液に入れた。これらの実施例ごとの降伏応力を上述の通り測定し、表 7 に記録した。重合性混合物および接着剤の両方を短波長 UV 照射に露光させることにより、実施例 39 および 40 の発光を光学的に実証した。

30

## 【表 8】

表 7

実施例	MSA 種類	MSA 含有率	モノマー 組成	粒子	粒子 含有率	降伏応力 (Pa)
39	A	9.5	85/15 IOA/AA	(Y,Eu) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	20.6
40	A	5	IOA	ZnO/Zn	0.4	1.53

40

## 【 0 1 0 5 】

比較例

比較例 C 1 ～ C 3 は、印刷性分散液を製造するために他の高分子粒子を配合する試みを示している。ラテックス粒子を 90 / 10 / 0.05 IOA / AA / HDAA モノマー混合物に 5 p p h で投入した。粒子を Omni（登録商標）ミキサーにより 2 ～ 5 分にわたり高速でモノマー溶液に分散させた。分散液品質を目視で検査した。1 時間攪拌以内の粒子

50

沈殿は劣った分散液を示すものであった。これらの実施例ごとの降伏応力を上述の通り測定し、表 8 に記録した。

【表 9】

表 8

比較例	粒子	降伏応力 (Pa)	分散液品質
C1	KM330	< 0.14	不良
C2	2691A	< 0.14	良
C3	AC3355	< 0.14	不良

10

【 0 1 0 6 】

本発明において記載された組成物の膨張性ゴム弾性微小球成分とは対照的に、コア / シェルラテックス粒子は、密着印刷のための適切な流動学的特性を組成物に与えることができなかった。

【 0 1 0 7 】

微小球分散液の印刷 - 平面スクリーン印刷

以下の実施例は、平面スクリーン印刷のための微小球分散液の用途を説明している。分散液を標準 A B C パターンで 50 マイクロメートル (2 ミル) ビニルポリエステルメッシュスクリーン上に印刷して、P E T またはビニルフィルムのいずれかの上にパターン化された接着剤を生じさせた。スクリーンのメッシュサイズは、40、110、157、160、230、325、390 を含んでいた。すべての分散液がすべてのメッシュ上に印刷されたわけではない。表は、用いたスクリーンのメッシュサイズを示している。分散液を硬化させるために十分な照射線量で化学作用を起こさない室内で、印刷された分散液を硬化させた。印刷品質を印刷されたパターンの光学的解像度によって決定した。解像度を保持したものは良から優の印刷性能となった。印刷品質が劣ったサンプルは、印刷前にスクリーンを通して漏れがちであった。これは劣った画像解像度の原因となった。

20

【表 10】

30



表 9

実施例	分散液 実施例	スクリーン サイズ (メッシュ)	接着剤	降伏応力 (Pa)	印刷品質
41	1	40 - 390	粘着性	1.65	良
42	2	157 - 390	粘着性	7.8	良
43	3	40 - 390	粘着性	22.77	良
44	43	157 - 390	粘着性	20.6	良
45	9	157 - 390	粘着性	< 0.14	不良
46	4	157 - 390	粘着性	< 0.14	不良
47	29	325	非粘着性	0.32	良
48	27	325	非粘着性	0.74	良
49	30	325	非粘着性	0.61	良
50	19	325	非粘着性	6.62	良
51	20	325	非粘着性	66.8	良
52	21	325	非粘着性	11.2	良

## 【 0 1 0 8 】

導電粒子を含有する微小球分散液の製造

実施例 5 3 ~ 5 6 は、熱可塑性ポリマーに加えて導電粒子を本発明の印刷性接着剤分散液に添加して、導電接着剤を製造することができることを実証している。6 0 / 4 0 I B O A / I O A 重合性モノマー混合物中に表 1 0 に記載した微小球 B の量を含有している分散液に、2 0 p p h の金被覆ニッケル粒子（ノバメット（Novamet, Inc.）から入手できるニッケル上の 4 % 金被膜、1 0 0 % メッシュサイズ - 3 8 マイクロメートル）を高速ミキサーにより分散させた。3 2 5 ステンレススクリーンを備えた平面スクリーン印刷機（ロルト・エンジニアリング（Rolt Engineering Ltd.）からのモデル 2 B S Roll to Roll Screen Press System）を用いて、サンプルをフレキシブル電気回路（ミネソタ州セントポールのスリーエム（Minnesota Mining and Manufacturing Co.）から入手できる接着剤のない 3 M（商標）Brand Heat Seal Connector）上にスクリーン印刷した。強度約 4 . 5 ~ 5 . 5 ミリワット / 平方センチメートル、合計エネルギー約 3 3 5 ~ 3 5 0 の紫外線による照射により、スクリーン印刷された接着剤を硬化させた。その後、接着剤を印刷されたフレキシブル回路を上述した通り F R - 4 回路基板および酸化インジウム錫被覆ガラスに接着した。電気抵抗と I T O ガラス基板および F R - 4 回路基板の両方への 9 0 剥離接着力の両方について上述した試験方法により、接着され印刷されたフレキシブル回路を試験した。試験結果を表 1 0 に示している。

## 【表 1 1】

表 10

実施例	MSA 分散液	抵抗 (オーム)	剥離接着力 —ITO (g/cm)	剥離接着力 —PCB (g/cm)	厚さ (mils)
53	21	1-2	143	122	0.8
54	27	1-2	164	476	0.7
54	29	1-2	32	349	0.8
56	30	1-2	144	212	1.5

10

## 【0109】

これらの実施例は、良好な電気接続および接着性能の両方がこれらの組成物で達成されることを示している。

## 【0110】

回転スクリーン印刷

以下の実施例は、回転スクリーン印刷機を用いるスクリーン印刷であった。サンプルをPETフィルム上に印刷し、不活性雰囲気内で硬化させた。表11は、4種の異なるスクリーンサイズ、20～60メッシュおよび総円周62.14cmからなるステンレススチールメッシュスクリーン上の微小球分散液の性能を示している。印刷パラメータを0のブレード高から23～35の内/外測定まで変更して、サンプルごとの最適印刷性を達成した。比較例C4およびC5として用いたポリマーシロップを、米国特許第4,181,752号の実施例1に記載された手順により合成した。膨張性ゴム弾性微小球を比較例C5～C6のシロップに配合しなかった。

20

## 【表12】

表 11

実施例	分散液 実施例	被覆速度	降伏応力	印刷品質
57	1	5	1.65	良
58	1	20	1.65	良
59	2	20	7.83	良
60	3	20	22.77	良
C4	シロップ	5	ND	良
C5	シロップ	20	ND	不可

30

40

ND—不検出

## 【0111】

シロップの比較例のみが15ft/minより速い速度で印刷できなかった。劣った解像度の原因となる過剰の糸引きがこの材料で示された。微小球分散液は20ft/minに

50

おいてさえきれいに印刷した。

【 0 1 1 2 】

本発明の種々の修正および変更は、本発明の範囲および原理から逸脱せずに当業者に対して明らかになるであろう。本発明が上述した実施例に不当に限定されるべきでないことは理解されるべきである。すべての刊行物および特許は、個々の各刊行物または特許が、参考として包含されることを明確且つ個別的に指示されていたかのように、同じ程度に本明細書において参考として包含する。

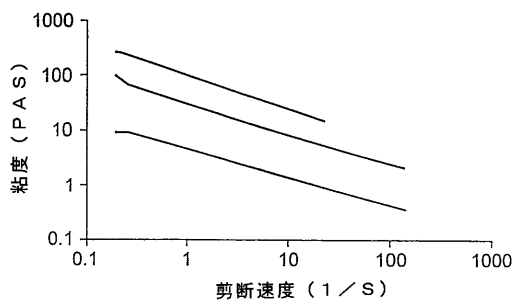
【図面の簡単な説明】

【図 1】 微小球分散液の剪断粘度のグラフ表示であり、粘度 (Pa s) 対剪断速度 (1 / s) によって表されている。

10

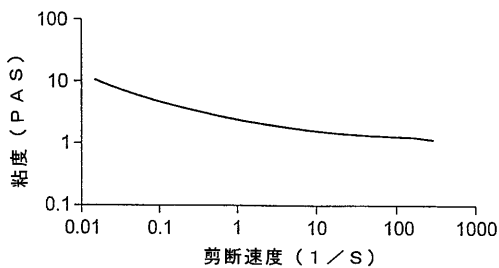
【図 2】 熱可塑性ポリマーが添加された微小球分散液の剪断粘度のグラフ表示であり、粘度 (Pa s) 対剪断速度 (1 / s) によって表されている。

【図 1】



*Fig. 1*

【図 2】



*Fig. 2*

---

フロントページの続き

(72)発明者 スペンサー・エフ・シルバー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 ホアキン・デルガド

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

審査官 油科 壮一

(56)参考文献 特表平 0 6 - 5 0 3 1 0 2 ( J P , A )

特開平 0 5 - 3 2 0 5 8 2 ( J P , A )

特開平 0 3 - 1 5 2 1 7 8 ( J P , A )

特開平 0 2 - 0 1 1 6 8 4 ( J P , A )

特開平 0 4 - 2 1 6 8 8 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09J 4/00-4/06

C09J 5/00-5/10