



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 21 582 T2** 2004.03.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 007 596 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 21 582.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/23418**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 953 309.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/011727**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.12.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **11.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C09J 4/06**

C08F 291/00, C08F 265/06, C08F 263/02

(30) Unionspriorität:

920795 29.08.1997 US

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining & Manufacturing Company, St.
Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**BANOVETZ, P., John, Saint Paul, US; SILVER, F.,
Spencer, Saint Paul, US; DELGADO, Joaquin,
Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **KONTAKTDRUCKBARE KLEBMITTELZUSAMMENSETZUNGEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Fachgebiet

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf Kleber und Kleberzusammensetzungen, insbesondere auf Kleberzusammensetzungen, die Mikrokugeln enthalten, und insbesondere auf druckfähige Kleberzusammensetzungen, die Mikrokugeln enthalten, und Verfahren dafür.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es gibt eine Vielzahl von Verfahren zum Auftragen von druckfähigen oder musterfähigen Klebern, und sie bieten mehrere Vorteile gegenüber der herkömmlichen Tauchbeschichtung. Zu diesen Vorteilen gehört die selektive Platzierung von Kleber auf das Substrat, die zu einem reduzierten Abfall und einer verbesserten Handhabung führt. Jedes Druckverfahren erfordert, dass das druckfähige Material, das verwendet wird, besondere rheologische Eigenschaften besitzt.

[0003] Die folgende Tabelle beschreibt einen Bereich von Viskositäten und Eigenschaften von druckfähigem Material, das nach dem Druckverfahren klassifiziert ist.

Eigenschaften von Druckmaterial

Druckverfahren	Viskosität bei 25 °C (Pa·s)**	Beschreibung *
Lithographie	15-35	schwer oder dick
Tiefdruck	~ 0,015	sehr flüssig
Flexodruck	~ 0,015	relativ flüssig
Siebdruck	2	bröckelig und butterartig

* Graphics Arts Manual, Arno Press, Hrsg. Janet N. Field, Seite 416-418, 492-496, 1980

** Printing Inks, Pira International, Ronald Todd, Seite 296-297, 1994

[0004] Druckverfahren können in zwei allgemeine Bereiche klassifiziert werden, Kontaktdruck und kontaktfreier Druck. Kontaktdruck beschreibt die Verfahren, bei denen ein Bild durch direkten Kontakt zwischen der Druckplatte oder dem Bildträger und dem Substrat übertragen wird. Zu den Kontaktdruckverfahren gehören Lithographie, Tiefdruck, Flexodruck und Siebdruck. Kontaktfreie Druckverfahren sind dagegen Verfahren, bei denen wenig oder kein Kontakt mit dem Substrat hergestellt wird. Zu den kontaktfreien Druckverfahren gehören Elektrophotographie, Thermal Imaging, Strahldruck und elektrophotographische Verfahren.

[0005] Siebdruck ist aufgrund der relativen Einfachheit sowohl des Druckverfahrens als auch der Geräte und der Vielzahl von Oberflächen, die mit Hilfe dieses Verfahrens bedruckt werden können, ein beliebtes Kontaktdruckverfahren. Das Siebdruckverfahren beinhaltet zuerst die Herstellung einer Schablone auf einem Sieb, das das Muster, den Text, das Bild usw., das auf eine bestimmte Oberfläche gedruckt werden soll, definiert. Sobald das Sieb hergestellt wurde, wird eine Flüssigkeit (gewöhnlich Tinte) durch die offenen Bereiche des mit einer Schablone versehenen Siebs gequetscht, um das Muster oder Bild auf diese Oberfläche zu übertragen. Als letzter Schritt muss die Flüssigkeit getrocknet oder in anderer Weise fixiert werden, um eine Verzerrung zu verhindern und die Integrität des gedruckten Musters oder Bildes zu erhalten.

[0006] Siebdruck ist unter anderen Druckverfahren einzigartig, da er verwendet werden kann, um relativ dicke Flüssigkeitsfilme zu erhalten, mit einer Dicke von 8 Mikrometer bis über 30 Mikrometer. Aufgrund dieser Fähigkeit zur dicken Beschichtung ist der Siebdruck ein ideales Verfahren, um diskrete Muster von Klebern aufzutragen. Klebmaterialien, insbesondere Haftkleber, weisen ihre wünschenswerten Eigenschaften der hohen inneren Festigkeit und der sauberen Entfernbarkeit von einem Haftsubstrat im Allgemeinen nur dann auf, wenn sie in einer ausreichenden Dicke aufgetragen oder gedruckt werden.

[0007] Siebdruckfähige Flüssigkeiten einschließlich Klebern müssen eine besondere Ausgewogenheit von rheologischen Eigenschaften besitzen, die sowohl ein ausreichendes Fließvermögen beim Quetschen durch das Sieb während des Druckvorgangs als auch eine ausreichende Fließfestigkeit, um ein Verschmieren oder Durchsickern des gedruckten Musters zu verhindern, ermöglichen. Solche rheologischen Eigenschaften können durch die Viskosität und die Fließgrenze der Druckflüssigkeit ausgedrückt werden. Viskosität wird im All-

gemeinen als der relative Widerstand der Druckflüssigkeit gegenüber kontinuierlicher Scherung oder kontinuierlichem Fließen definiert. Wenn die Viskosität einer Siebdruckflüssigkeit zu gering ist, bewirkt ein übermäßiges Fließen nach dem Drucken eine schlechte Bildauflösung. Andererseits fließt eine Druckflüssigkeit mit zu hoher Viskosität ungleichmäßig durch das Sieb, was zu einer schlechten Übertragung des Bildes oder Musters auf die Zieloberfläche führt.

[0008] Die Fließgrenze stellt den relativen Widerstand der Druckflüssigkeit gegenüber der Anfangsscherung dar. Flüssigkeiten mit einer annehmbaren Fließgrenze für den Siebdruck besitzen eine hohe scheinbare Viskosität, wenn sie stationär sind, fließen jedoch leicht, wenn sie Scherkräften ausgesetzt sind.

[0009] Die schlechte Übertragung des Bildes, die mit den Materialien mit hoher Viskosität verbunden ist, ist teilweise auf die "Fadenbildung" der Materialien mit hoher Viskosität zurückzuführen. "Fadenbildung" ist die Bildung sichtbarer Stränge aus Material, wenn das Sieb von dem Substrat weggezogen wird. Einige Kleberzusammensetzungen, insbesondere Haftkleberzusammensetzungen, neigen zur Fadenbildung, so dass sie für den Siebdruck nicht wünschenswert sind. Die Fadenbildung kann reduziert oder verhindert werden, indem man die Molekulargewichte der Polymere und Prepolymere in der Zusammensetzung steuert. Die Beseitigung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht aus der Zusammensetzung kann jedoch die Klebeleistung einschränken.

[0010] Versuche, Kleber- und andere Beschichtungen so zu modifizieren, dass sie diese rheologischen Anforderungen der Siebdruckfähigkeit erfüllen, haben mehrere Wege genommen. Die Zugabe von Lösungsmitteln oder anderen Trägerflüssigkeiten zu Beschichtungszubereitungen ist herkömmlicherweise ein Mittel zum Einstellen der Rheologie von Beschichtungszubereitungen. Die Verwendung von Lösungsmittel ist zwar effektiv, um siebdruckfähige Zusammensetzungen zu erhalten, doch hat die Verwendung von Lösungsmitteln mehrere unerwünschte Nachteile; dazu gehören ein Potential für das Zusetzen des Siebs aufgrund der Flüchtigkeit des Lösungsmittels und die Notwendigkeit, das Lösungsmittel nach dem Druck zurückzugewinnen und zu entsorgen. Wenn druckfähige Zusammensetzungen auf Wasserbasis verwendet werden, sind ähnliche Wasserentfernungs- und -entsorgungsverfahrensschritte und -geräte erforderlich. Solche Trocknungsschritte können ebenfalls die Verwendung bestimmter Arten von Oberflächen oder Substraten einschränken: wärmeempfindliche Oberflächen oder Substrate müssen häufig vermieden werden.

[0011] Siebdruckfähige Zubereitungen, die nach dem Drucken durch Einwirkung von aktinischen oder anderen Strahlungsquellen gehärtet werden können, vermeiden einige der Verarbeitungsschwierigkeiten und Bedenken, die mit Zusammensetzungen auf Lösungsmittel- oder Wasserbasis verbunden sind. Unter Verwendung dieses Verfahrens wird ein polymerisierbares Gemisch von Monomeren, Initiatoren, Vernetzern und anderen reaktiven Komponenten mit weiteren Beschichtungsadditiven kombiniert, und dieses Gemisch wird mit Siebdruck auf eine Oberfläche aufgebracht. Sobald es gedruckt ist, wird das Bild oder Muster bestrahlt und gehärtet, wobei man eine Strahlungsquelle wie Elektronenstrahlen, UV-Licht oder Gammastrahlung verwendet.

[0012] Mehrere Ansätze wurden beschrieben, um strahlungshärtbare Zubereitungen zu erhalten, die die erforderlichen rheologischen Eigenschaften für den Siebdruck aufweisen. Coreaktive Oligomere oder Polymere, wie Oligomere oder Polymere mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen, die mit monomeren Komponenten copolymerisieren können, können hinzugefügt werden, um die Viskosität des reaktiven Gemischs maßzuschneidern. Ähnlich können auch nichtfunktionelle Oligomere oder Polymere zu dem Gemisch gegeben werden. Bei beiden Ansätzen kann die Verträglichkeit dieser coreaktiven und nichtfunktionellen Additive sowohl mit dem nicht umgesetzten Gemisch als auch mit dem gehärteten Produkt ein entscheidender Aspekt sein. Fehlende Verträglichkeit dieser oligomeren oder polymeren rheologischen Additive kann zu gehärteten Produkten mit beeinträchtigtem Erscheinungsbild und beeinträchtigten physikalischen Eigenschaften führen.

[0013] Es wurden auch Versuche unternommen, um geeignete Viskositäten für siebdruckfähige Kleberzubereitungen zu erhalten, indem man das reaktive Gemisch partiell polymerisiert. Sobald das partiell polymerisierte Gemisch gedruckt ist, wird das Bild oder Muster dann einer Strahlung ausgesetzt, um die Polymerisation und Härtung zu beenden.

[0014] Der Einbau von polymeren Materialien mit zu hohem Molekulargewicht, entweder durch direkte Zugabe oder durch partielle Polymerisation des reaktiven Gemischs, kann jedoch zur "Fadenbildung" führen. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Polymere liegt typischerweise unter 1 000 000 und vorzugsweise unter 600 000, um die Dehnungviskosität einzuschränken und eine geringere Fadenbildung des Klebers während des Siebdrucks zu erreichen. Die Einschränkung des Molekulargewichts ist jedoch keine vollständige Lösung, da solche Änderungen die Klebereigenschaften beeinträchtigen können.

[0015] Die Zugabe von anorganischen teilchenförmigen Füllstoffen, wie Siliciumoxid, ist ein weiterer Ansatz, um die Viskosität und die Fließgrenze von strahlungshärtbaren siebdruckfähigen Zusammensetzungen zu steuern. Solche anorganischen teilchenförmigen Additive ergeben zwar geeignete rheologische Eigenschaften, doch ist es schwierig, sie gleichmäßig in der Beschichtung zu dispergieren, und sie können zu einer reduzierten Witterungsbeständigkeit und einem verschlechterten Erscheinungsbild des gedruckten Musters oder Bildes führen. Außerdem kann die Zugabe von Siliciumoxid oder anderen anorganischen Teilchen bei Kleber-

anwendungen die Klebereigenschaften drastisch beeinflussen.

[0016] Quellfähige, elastomere Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln sind typischerweise die teilchenförmigen Suspensionspolymerisationsprodukte von Acrylat-, Methacrylat- und/oder Vinylestermonomeren und radikalisch polymerisierbaren polaren Monomeren. Diese Polymerisationen werden in Gegenwart einer Vielzahl von Emulgatoren, Tensiden und Stabilisatoren und/oder unter besonderen Verfahrensbedingungen, die die Bildung der Mikrokugeln induzieren und ihre Agglomeration verhindern, durchgeführt. Je nach den verwendeten Monomeren und den eingesetzten Verarbeitungsadditiven oder -verfahren können diese Mikrokugeln hohl (d. h. mit wenigstens einem inneren Hohlraum) oder massiv (d. h. ohne innere Hohlräume), klebrig oder nichtklebrig, in Wasser oder Lösungsmittel dispergierbar, schwach oder stark vernetzt sein und einen breiten Bereich von Durchmessern (von 0,5 bis 300 µm) und polymeren Morphologien haben.

[0017] Wenn solche Mikrokugeln, insbesondere solche mit Haftklebereigenschaften, aus wässrigen Suspensionen oder Lösungsmitteldispersionen aufgetragen werden, sind sie geeignet, repositionierbare oder entfernbare Kleberbeschichtungen für eine Vielzahl von Artikeln und Substraten zu ergeben. Als siebdruckfähige Kleberbeschichtungen leiden diese Suspensionen und Dispersionen unter denselben Nachteilen in Bezug auf das Trocknen und die Entsorgung der Trägerflüssigkeit wie die oben diskutierten druckfähigen Beschichtungen auf Wasser- und Lösungsmittelbasis. Außerdem könnten aus solchen Suspensionen oder Dispersionen gebildete, mit Siebdruck aufgetragene Kleberbeschichtungen diskontinuierliche Beschichtungen ergeben. Mikrokugeln werden auch mit filmbildenden Klebepolymermatrixmaterialien gemischt, wobei Verbundstoffe mit einem breiten Bereich von Kleber- und anderen funktionellen Eigenschaften entstehen. Aufgrund des Molekulargewichts und der Viskosität dieser Klebermatrixmaterialien, die typischerweise hoch sind, würden solche Gemische von Mikrokugeln ungeeignete rheologische Eigenschaften besitzen, die zu einem ungleichmäßigen Fließen durch das Sieb führen würden, und beim Drucken würden sie eine unerwünschte "Fadenbildung" aufweisen.

[0018] Mikrokugeln werden auch als Füllstoffe in strahlungshärtbaren hochleistungsfähigen Acryl-Haftkleberzubereitungen verwendet. In solchen Zubereitungen werden Mikrokugeln mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomergemisch kombiniert. Dann wird das Gemisch durch Tauchbeschichten auf eine Oberfläche aufgebracht und in einer sauerstofffreien Atmosphäre durch Einwirkung von Wärme- oder anderen Strahlungsquellen polymerisiert. Das polymerisierte Produkt wird als interpenetrierendes Haftkleber-Polymernetzwerk beschrieben, wobei das polymerisierte Monomergemisch ein interpenetrierendes Polymernetzwerk innerhalb der Grenzen der Mikrokugeln bildet.

[0019] WO-A-92/11334 offenbart einen Haftkleber, der eine Acrylatmatrix sowie quellfähige, unschmelzbare, elastomere Acrylat-Mikrokugeln umfasst, wobei jede der Mikrokugeln diskrete Grenzen hat, wobei die Mikrokugeln und die Matrix ein interpenetrierendes Polymernetzwerk innerhalb der Grenzen der Mikrokugeln bilden.

[0020] EP-A-O 433 871 offenbart siebdruckfähige Acrylat-Haftkleberzusammensetzungen, die für Kleberprodukte geeignet sind, welche gleichzeitig und unabhängig von der Temperatur hohe Werte der Haftung, Schälfestigkeit und Scherfestigkeit sowie eine hohe Wasser- und Feuchtigkeitsbeständigkeit haben. Die Kleber zeigen unabhängig von der Temperatur ein hohes Maß an Klebekraft, Abziehfestigkeit und Scherhaftung. Die Erfindung bezieht sich auf eine verbesserte siebdruckfähige Acrylat-Haftkleberzusammensetzung in Form einer Lösung und auf ein Verfahren, das zur Herstellung der Zusammensetzung besonders gut geeignet ist. Weiterhin bezieht sie sich auf entsprechende Siebdrucke.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0021] Kurz gesagt, wird in einem Aspekt der vorliegenden Erfindung eine kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung bereitgestellt, welche folgendes umfasst: a) quellfähige elastomere Mikrokugeln und b) wenigstens ein polymerisierbares Monomer oder ein Gemisch von polymerisierbaren Monomeren, in dem die Mikrokugeln quellfähig sind. Der in dieser Anmeldung verwendete Ausdruck "kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung" bezeichnet eine Zusammensetzung, die in einem Kontaktdruckverfahren verwendet und dann gehärtet werden kann. Die gehärtete kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung, d. h. das Polymerisationsprodukt der obigen Komponenten (a) und (b), wird im Allgemeinen als "mit Kontaktdruck aufgetragener Kleber" bezeichnet.

[0022] Es hat sich gezeigt, dass quellfähige elastomere Mikrokugeln als rheologische Modifikatoren verwendet werden können, um kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzungen herzustellen. Wenn die Mikrokugeln mit polymerisierbaren Monomergemischen kombiniert werden, um Zusammensetzungen mit der richtigen Viskosität und Fließgrenze zu erhalten, fließen diese kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen ausreichend, so dass man nach dem Siebdruck in kurzer Zeit eine recht glatte Oberfläche erhält. Zusammensetzungen werden so ausgewählt, dass man eine Fließgrenze erhält, die hoch genug ist, um nach dem Drucken auf ein Substrat die Druckauflösung aufrechtzuerhalten und/oder eine ausreichende Dicke des Klebers zu ergeben.

[0023] Gegebenenfalls können Viskositätsmodifikatoren, wie thermoplastische Polymere und Copolymere, halbkristalline Polymere und Makromere, zu der kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzung gegeben wer-

den, um die Viskosität des Klebers zu modifizieren und seine Leistungsfähigkeit zu ändern.

[0024] In noch einer anderen Ausführungsform können funktionelle anorganische Teilchen zu der kontakt-druckfähigen Kleberzusammensetzung gegeben werden. Zum Beispiel kann eine elektrisch leitfähige kontakt-druckfähige Kleberzusammensetzung hergestellt werden, indem man elektrisch leitfähige Materialien zu der kontakt-druckfähigen Kleberzusammensetzung gibt. Bei dieser Anwendung bietet die vorliegende Erfindung noch den weiteren Vorteil, dass die leitfähigen Teilchen zwischen den gequollenen Mikrokugeln konzentriert sind. Im Vergleich zu leitfähigen Kleberzusammensetzungen, die keine Mikrokugeln enthalten, sind weniger leitfähige Teilchen erforderlich, da die Mikrokugeldomänen einen großen Teil des Raumes in der Zusammensetzung wegnehmen.

[0025] Ein weiteres Beispiel für funktionelle anorganische Teilchen ist die Zugabe von lumineszenten Teilchen. Eine lumineszente kontakt-druckfähige Kleberzusammensetzung kann hergestellt werden, indem man lumineszente Teilchen zu der kontakt-druckfähigen Kleberzusammensetzung gibt.

[0026] In einer anderen Ausführungsform wird ein Verfahren zur Verwendung der kontakt-druckfähigen Kleberzusammensetzung bereitgestellt, das die folgenden Schritte umfasst: a) Bereitstellen einer kontakt-druckfähigen Kleberzusammensetzung, die folgendes umfasst: (i) quellfähige elastomere Mikrokugeln und (ii) wenigstens ein polymerisierbares Monomer oder Gemisch von polymerisierbaren Monomeren, in dem die Mikrokugeln quellfähig sind; b) Auftragen der kontakt-druckfähigen Kleberzusammensetzung auf ein Substrat unter Verwendung eines Kontaktdruckverfahrens.

[0027] Diese Erfindung beschreibt Kleberzusammensetzungen, die sich für Kontaktdruckverfahren verwenden lassen. Beispiele für Kontaktdruckverfahren sind Lithographie, Tiefdruck-, Flexodruck- und Siebdruckverfahren. Solche Druckverfahren können verwendet werden, um kleberbeschichtete Artikel zu erhalten, bei denen der Kleber tatsächlich auf wenigstens eine Hauptfläche eines Substrats gedruckt wird. Zu diesen Artikeln können Bänder, Fähnchen, Notizzettel, Blätter, Zeichen, flexible Schaltungen oder jeder andere Artikel, der mit Hilfe von herkömmlichen Tauchbeschichtungstechniken hergestellt werden kann, gehören. In einzigartiger Weise können druckfähige Kleber in Situationen, bei denen die Tauchbeschichtung ein ungeeignetes "Beschichtungsverfahren" für einen Kleber sein kann, einen Vorteil ergeben.

[0028] Überraschenderweise besitzen solche Zusammensetzungen einen nicht-Newtonschen rheologischen Charakter, der für Siebdruckgeräte und -verfahren besonders gut geeignet ist. Diese mikrosphärenhaltigen Zusammensetzungen und Verfahren sind im Wesentlichen lösungsmittelfrei und widerstehen der Fadenbildung und dem Zusetzen des Siebes. Während die Kleberzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in einzigartiger Weise für den Kontaktdruck geeignet sind, können sie auch bei Tauchbeschichtungsverfahren verwendet werden, obwohl bekannt ist, dass tauchbeschichtungsfähige Kleber nicht notwendigerweise auch als kontakt-druckfähige Kleber geeignet sind.

[0029] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform gibt die vorliegende Erfindung die Verwendung einer kontakt-druckfähigen Kleberzusammensetzung an, die folgendes umfasst: a) 2,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, quellfähige elastomere Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln; und b) 85 bis 97,5 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 95 Gew.-%, wenigstens eines polymerisierbaren Monomers oder eines Gemischs von polymerisierbaren Monomeren, in dem die Mikrokugeln quellfähig sind. Die Zusammensetzung ist im Wesentlichen lösungsmittelfrei und weist ein nicht-Newtonsches rheologisches Verhalten auf und wirkt als Pseudoplast. Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung haben eine Viskosität im Bereich von 1 Pascalsekunde (Pa·s) bis 1000 Pascalsekunden bei einer Schergeschwindigkeit von 1 s^{-1} und einem Viskositätsbereich von 1 Pascalsekunde bis 100 Pascalsekunden bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} sowie eine Fließgrenze von 0,25 Pascal (Pa) bis 1000 Pascal.

[0030] Quellfähige elastomere Mikrokugeln, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, sind vorzugsweise Haftkleber-Mikrokugeln auf Acrylatbasis, die durch Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellt werden. Sie können massiv, hohl oder ein Gemisch davon sein und haben ein Volumenmittel des Durchmessers von 0,5 Mikrometern bis 300 Mikrometern, vorzugsweise 1 bis 100 Mikrometern.

[0031] Die polymerisierbaren Monomere und Gemische solcher Monomere, die für die vorliegende Erfindung geeignet sein sollen, müssen die quellfähigen elastomeren Mikrokugeln quellen lassen können, und sie können im Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften des gehärteten kontaktgedruckten Klebermaterials ausgewählt werden. Je nach den Komponenten des polymerisierbaren Monomers oder Harzgemischs haben kontakt-druckfähige Beschichtungen der vorliegenden Erfindung entweder Haftklebereigenschaften oder Eigenschaften eines thermisch aktivierbaren Klebers.

[0032] Wenn zum Beispiel kontakt-druckfähige Haftkleberzubereitungen gewünscht werden, bevorzugt man polymerisierbare Monomergemische, die Alkylacrylsäureester und monoethylenisch ungesättigte verstärkende Comonomere umfassen, wobei das Polymerisationsprodukt der Monomere und Comonomere eine Glasübergangstemperatur von weniger als -15°C hat. Thermisch aktivierbare kontakt-druckfähige Kleberzusammensetzungen können aus denselben Alkylacrylsäureestern und höheren Anteilen von monoethylenisch ungesättigten verstärkenden Monomeren hergestellt werden. Die Glasübergangstemperaturen solcher thermisch aktivierbaren Kleberzusammensetzungen sind typischerweise größer als 0°C , obwohl diese Temperaturen auch

kleiner als 0°C sein könnten.

[0033] In dieser Anmeldung gilt:

[0034] "Quellfähig" bezeichnet ein vernetztes polymeres Material, das in einem reaktiven Monomergemisch auf eine größere als seine ursprüngliche Abmessung aufquillt und eine Dispersion, im Wesentlichen von einzelnen Teilchen, bildet;

[0035] "Elastomer" bezeichnet amorphe oder nichtkristalline Materialien, die auf wenigstens das Zweifache ihrer ursprünglichen Länge gedehnt werden können und die sich bei Nachlassen der Kraft schnell im Wesentlichen (im Allgemeinen wenigstens etwa 75%; vorzugsweise wenigstens etwa 90%) zu ihren ursprünglichen Abmessungen zurückkehren;

[0036] "Im Wesentlichen lösungsmittelfrei" bedeutet eine Zusammensetzung, die ohne die Verwendung großer Mengen von Lösungsmittel hergestellt wurde, d. h. weniger als 5 Gew.-% der siebdruckfähigen Zusammensetzung, vorzugsweise weniger als etwa 2 Gew.-% und besonders bevorzugt überhaupt kein zusätzliches Lösungsmittel;

[0037] "Lösungsmittel" bedeutet herkömmliche organische Lösungsmittel, die im Allgemeinen in der Industrie verwendet werden und zu denen zum Beispiel Toluol, Heptan, Ethylacetat, Methylethylketon, Aceton und Gemische davon gehören;

[0038] "Haftkleber" bedeutet ein Klebermaterial, das bei Raumtemperatur aggressiv klebrig ist und bei bloßem Kontakt fest auf einer Vielzahl von unterschiedlichen Oberfläche haftet, ohne dass mehr als Fingerdruck notwendig ist, und dennoch eine ausreichend kohäsive und elastische Natur hat, so dass es trotz seiner aggressiven Klebrigkeit mit den Fingern gehandhabt werden kann und von glatten Oberflächen wieder entfernt werden kann, ohne einen Rückstand zu hinterlassen (Pressure-Sensitive Tape Council Test Methods, 1985, S. 5);

[0039] "Thermisch aktivierbarer Kleber" bedeutet ein Klebermaterial, das nach Anwendung von Wärme oder Druck oder beidem fest haftet.

Kurzbeschreibung der Zeichnung

[0040] **Fig. 1** ist eine graphische Darstellung der Scherviskosität einer Mikrokugeldispersion, die durch die Viskosität (Pa·s) in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (1/s) dargestellt ist.

[0041] **Fig. 2** ist eine graphische Darstellung der Scherviskosität einer Mikrokugeldispersion mit zugesetztem thermoplastischem Polymer, die durch die Viskosität (Pa·s) in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (1/s) dargestellt ist.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0042] Es hat sich gezeigt, dass quellfähige elastomere Mikrokugeln als rheologische Modifikatoren verwendet werden können, um kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzungen herzustellen. Wenn die Mikrokugeln mit polymerisierbaren Monomergemischen kombiniert werden, um Zusammensetzungen mit der richtigen Viskosität und Fließgrenze zu erhalten, fließen diese kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen ausreichend, so dass man nach dem Kontaktdruck in kurzer Zeit eine recht glatte Oberfläche erhält. Zusammensetzungen werden so ausgewählt, dass man eine Fließgrenze erhält, die hoch genug ist, um nach dem Drucken auf ein Substrat die Druckauflösung aufrechtzuerhalten.

[0043] Bereitgestellt wird die Verwendung einer kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzung, die folgendes umfasst: (a) quellfähige elastomere Mikrokugeln und (b) wenigstens ein polymerisierbares Monomer oder ein Gemisch von polymerisierbaren Monomeren, in dem die Mikrokugeln quellfähig sind.

[0044] Wir wollen uns zwar nicht auf eine bestimmte Theorie festlegen lassen, doch scheinen die rheologischen Eigenschaften dieser kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung auf dem Aufquellen der elastomeren Teilchen durch das Monomergemisch zu beruhen. Eine erhebliche Erhöhung der Viskosität des Materials scheint auf das gehinderte Fließen der gequollenen Teilchen zurückzuführen zu sein. Bei Anwendung von Scherkräften verformen sich die Teilchen und fließen aneinander vorbei. Bei der Wegnahme der Scherkräfte kehren die Teilchen wegen ihrer vernetzten Natur zu ihrer ursprünglichen Form zurück, wobei gleichzeitig die Viskosität zunimmt.

Quellfähige elastomere Mikrokugeln

[0045] Quellfähige elastomere Mikrokugeln aus den kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können durch Suspensions-, Dispersions-, direkte Emulsions- und modifizierte Emulsionstechniken hergestellt werden. Vorzugsweise werden die quellfähigen elastomeren Mikrokugeln nach den Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellt, die zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 3,691,140, 4,166,152, 4,495,318, 4,786,696, 4,988,467, 5,045,569, 5,508,313 und 5,571,617 beschrieben sind, auf die

hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Die bevorzugten quellfähigen elastomeren Mikrokugeln sind Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln.

[0046] Bei bevorzugten Suspensionspolymerisationsverfahren können die quellfähigen elastomeren Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln typischerweise hergestellt werden, indem man eine Ölphase, die (Meth)acrylsäureester- und/oder Vinylester-Monomere umfasst und gegebenenfalls auch radikalisch polymerisierbare polare Comonomere sowie einen öllöslichen Radikalstarter enthält, in einer Wasserphase bildet, die ein wässriges Medium umfasst, das wenigstens einen Suspensionsstabilisator oder ein Tensid umfasst. Je nach den Typen und Mengen von Monomeren, Comonomeren, Vernetzungsmitteln, Stabilisatoren, Tensiden, Reaktionsbedingungen und anderen Zusammensetzungs- und Verfahrensalternativen, die man einsetzt, können diese Mikrokugeln hohl (d. h. mit wenigstens einem inneren Hohlraum) oder massiv (d. h. ohne innere Hohlräume), klebrig oder nichtklebrig, in Wasser oder Lösungsmittel dispergierbar, schwach oder stark vernetzt sein und einen breiten Bereich von Durchmessern (von 0,5 bis 300 µm) und polymeren Morphologien haben.

[0047] (Meth)acrylsäureester-Monomere, die in den quellfähigen elastomeren Acrylat-Mikrokugeln verwendet werden, sind monofunktionelle ungesättigte (Meth)acrylsäureester von nichttertiären Alkylalkoholen. Die Alkylgruppen dieser Alkohole enthalten vorzugsweise 4 bis 14 (besonders bevorzugt 4 bis 10) Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete Monomere sind sek-Butylacrylat, n-Butylacrylat, Isoamylacrylat, 2-Methylbutylacrylat, 4-Methyl-2-pentylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Isononylacrylat, Isodecylmethacrylat, Isodecylacrylat, Dodecylacrylat, Tetradecylacrylat und Gemische davon. Besonders bevorzugt sind n-Butylacrylat, sek-Butylacrylat, Isoamylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Isononylacrylat, Isodecylacrylat und Gemische davon. Von diesen sind Isooctylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat am meisten bevorzugt.

[0048] Vinylestermonomere, die geeignet sind, um die quellfähigen elastomeren Vinylester-Mikrokugeln zu erhalten, sind ungesättigte Vinylester, die von linearen oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 14 (vorzugsweise 7 bis 12) Kohlenstoffatomen (das Carboxy-Kohlenstoffatom nicht mitgezählt) abgeleitet sind. Zu den geeigneten Vinylestermonomeren gehören Vinylpropionat, Vinylpelargonat, Vinylhexanoat, Vinylcaprat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinyldecanoat, Vinyllaurat und Gemische davon. Besonders bevorzugt sind Vinylcaprat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat und Gemische davon.

[0049] (Meth)acrylsäureester- oder andere Vinylmonomere, die als Homopolymere Glasübergangstemperaturen von über -20 bis 0°C haben, z. B. Ethylacrylat, tert-Butylacrylat, Isobornylacrylat, Butylmethacrylat, Vinylacetat, Acrylnitril, Gemische davon und dergleichen, können in Verbindung mit einem oder mehreren der (Meth)acrylat- und Vinylestermonomere verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Glasübergangstemperatur der resultierenden Mikrokugeln unter -0°C liegt.

[0050] Quellfähige elastomere Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, umfassen weiterhin ein radikalisch polymerisierbares polares Comonomer, das mit dem (Meth)acrylsäureester- oder Vinylester-Monomer copolymerisierbar ist. Die radikalisch polymerisierbaren polaren Comonomere können hinzugefügt werden, um die Kohäsionsfestigkeit, Lagerstabilität, Haftung an polaren Oberflächen und Glasübergangstemperatur der Mikrokugeln zu verbessern oder zu modifizieren. Vorzugsweise wird das polare Monomer in einer Menge von nicht mehr als 1 bis 20 Gewichtsteilen eingebaut.

[0051] Außer ihrer Copolymerisierbarkeit mit dem (Meth)acrylsäureester- oder Vinylester-Monomer sind die radikalisch polymerisierbaren polaren Comonomere auch Monomere, die sowohl öl- als auch wasserlöslich sind und einen der folgenden polaren Substituenten umfassen: Amid-, Nitril-, Hydroxy- und Carbonsäuregruppen (einschließlich Säuresalzen). Zu den geeigneten polaren Monomeren gehören monoolefinische Monocarbonsäuren, monoolefinische Dicarbonsäuren, Salze davon, Acrylamide, N-substituierte Acrylamide, N-Vinyl-lactame und Gemische davon. Repräsentative Beispiele für diese Klassen von geeigneten polaren Monomeren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Sulfoethylmethacrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylamid, t-Butylacrylamid, Dimethylaminoethylacrylamid, N-Octylacrylamid, Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat. Ebenfalls geeignet sind ionische Monomere, wie Natriummethacrylat, Ammoniumacrylat, Natriumacrylat, Trimethylamin-p-vinylbenzimid, N,N-Dimethyl-N-(beta-methoxyethyl)ammoniumpropionat-Betain, Trimethylaminmethacrylamid, 1,1-Dimethyl-1-(2,3-dihydroxypropyl)aminmethacrylamid und Gemische davon. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Natriumacrylat, N-Vinylpyrrolidon und Gemische davon.

[0052] Die für die Erfindung geeigneten quellfähigen elastomeren Mikrokugeln können auch ein multifunktionelles radikalisch polymerisierbares Vernetzungsmittel enthalten. Solche Vernetzungsmittel können die Kohäsionsfestigkeit und Lösungsmittelunlöslichkeit der einzelnen Mikrokugeln verstärken, indem sie intern vernetzt werden. "Multifunktionell" bezieht sich auf Vernetzungsmittel, die zwei oder mehr radikalisch polymerisierbare olefinisch ungesättigte Gruppen besitzen. Zu den geeigneten multifunktionellen Vernetzungsmitteln gehören (Meth)acrylsäureester von Diolen (z. B. Butandiol), Triolen (z. B. Glycerin) und Tetrolen (z. B. Pentaerythrit); polymere multifunktionelle (Meth)acrylate (z. B. Polyethylenoxiddiacrylat und Polyethylenoxiddimethacrylat; Polyvinylverbindungen (z. B. substituiertes und unsubstituiertes Divinylbenzol); difunktionelle Urethanacrylate und Gemische davon.

[0053] Wenn ein Vernetzungsmittel eingesetzt wird, wird es typischerweise in einer Menge von bis zu 0,15

Äquivalentgewichtsprozent verwendet. Oberhalb von 0,15 Äquivalentgewichtsprozent verlieren die Mikrokugeln häufig ihre Haftklebereigenschaften und fühlen sich schließlich bei Raumtemperatur nichtklebrig an. In dieser Erfindung sind nichtklebrige und klebrige Mikrokugeln geeignet. Der Vernetzungsgrad beeinflusst jedoch die Quelfähigkeit der Teilchen; je höher die Vernetzung, desto geringer ist die Quelfähigkeit der Teilchen. Um eine hohe Quelfähigkeit der Teilchen zu gewährleisten und die gewünschten rheologischen Eigenschaften mit geringen Teilchenbelastungen zu erreichen, sind geringe Mengen an Vernetzungsmittel wünschenswert.

[0054] Die "Äquivalentgewichtsprozent" einer gegebenen Verbindung ist definiert als die Zahl der Äquivalente dieser Verbindung, dividiert durch die Gesamtzahl von Äquivalenten an radikalisch polymerisierbarer Unsättigung in der gesamten Mikrokugelzusammensetzung. Ein Äquivalent ist die Masse in Gramm, dividiert durch das Äquivalentgewicht. Das Äquivalentgewicht ist definiert als das Molekulargewicht, dividiert durch die Zahl der polymerisierbaren Gruppen in dem Monomer (im Falle von Monomeren mit nur einer polymerisierbaren Gruppe gilt: Äquivalentgewicht = Molekulargewicht).

[0055] Die Vernetzung kann auch durch Verwendung von Kettenübertragungsmitteln gesteuert werden. Geeignete Kettenübertragungsmittel sind solche, die normalerweise für die radikalische Polymerisation von Acrylaten geeignet sind. Zu den für die praktische Durchführung der Erfindung geeigneten Kettenübertragungsmitteln gehören Kohlenstofftetrabromid, n-Dodecylmercaptan, Isooctylthiolglycolat und Gemische davon. Wenn ein Kettenübertragungsmittel verwendet wird, ist es in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% der gesamten polymerisierbaren Zusammensetzung vorhanden.

[0056] Geeignete öllösliche Radikalstarter sind solche, die normalerweise für die radikalische Polymerisation von Acrylat- oder Vinylester-Monomeren geeignet sind und die öllöslich sind und eine sehr geringe Wasserlöslichkeit haben, typischerweise weniger als 1 g/100 g Wasser bei 20°C. Beispiele für solche Initiatoren sind Azoverbindungen, Hydroperoxide und Peroxide sowie Photoinitiatoren, wie Benzophenon, Benzoinethylether, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon. Der Initiator wird im Allgemeinen in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 bis zu etwa 10 Gew.-% der gesamten polymerisierbaren Zusammensetzung, vorzugsweise bis zu etwa 5 Gew.-%, verwendet.

[0057] Die Verwendung eines im Wesentlichen wasserlöslichen Polymerisationsstarters, wie solche, die im Allgemeinen bei Emulsionspolymerisationen verwendet werden, bewirkt die Bildung erheblicher Mengen von Latex. Während der Suspensionspolymerisation ist jede wesentliche Bildung von Latex wegen der äußerst geringen Teilchengröße unerwünscht.

[0058] Die quelfähigen elastomeren Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln sind häufig kugel- oder perlförmig, können aber auch mehr sphäroidisch sein. Typischerweise haben sie vor dem Quellen ein Volumenmittel des Durchmessers von 0,5 bis 300 µm (besonders bevorzugt 1 bis 100 µm). Die Mikrokugeln können massiv, hohl oder ein Gemisch davon sein. Hohle Mikrokugeln enthalten einen oder mehrere Hohlräume, d. h. einen oder mehrere Räume, die sich vollständig innerhalb der Wände einer polymerisierten Mikrokugel befinden. Typischerweise hat der hohle Teil einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 µm.

[0059] Wenn hohle Mikrokugeln gewünscht werden, können sie entweder über ein "zweistufiges" Verfahren, wie es im US-Patent Nr. 4,968,562 beschrieben ist, oder ein "einstufiges" Verfahren, wie es im US-Patent Nr. 5,053,436 beschrieben ist, erhalten werden.

[0060] Massive Haftkleber-Mikrokugeln können über die Suspensionspolymerisationstechniken hergestellt werden, bei denen ionische oder nichtionische Emulgatoren in einer ausreichenden Menge, um das notwendige Teilchen zu erzeugen, welche im Allgemeinen in der Nähe der kritischen Micellenkonzentration liegt, und/oder Schutzkolloide oder feinteilige anorganische Feststoffe verwendet werden.

[0061] Jedes Suspensionspolymerisationsverfahren (ob hohle oder massive Mikrokugeln hergestellt werden) kann modifiziert werden, indem man die Zugabe des gesamten oder eines Teils des radikalisch polymerisierbaren polaren Comonomers zurückhält, bis die Polymerisation des (Meth)acrylsäureester- oder Vinylester-Monomers der Ölphase gestartet wurde. In diesem Fall müssen diese Komponenten jedoch zu dem polymerisierenden Gemisch gegeben werden, bevor 100% Umsetzung des (Meth)acrylsäureester- oder Vinylester-Monomers erreicht sind. Ähnlich kann auch ein multifunktionelles radikalisch polymerisierbares Vernetzungsmittel (falls verwendet) zu einem beliebigen Zeitpunkt hinzugefügt werden, bevor 100% Umsetzung der Monomere der Mikrokugelzusammensetzung zum Polymer erreicht sind. Vorzugsweise wird das Vernetzungsmittel hinzugefügt, bevor der Start erfolgt.

Polymerisierbare Gemische

[0062] Die polymerisierbaren Gemische der vorliegenden Erfindung werden aus Kleberzusammensetzungen hergestellt, die 25 bis 100 Gewichtsteile wenigstens eines polymerisierbaren Monomers, vorzugsweise wenigstens eines Alkylacrylatmonomers und entsprechend 75 bis 0 Gewichtsteile eines verstärkenden Comonomers umfassen.

[0063] Alkylacrylat-Monomere, die für die polymerisierbaren Monomergemische der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind solche, die eine Homopolymer-Glasübergangstemperatur von weniger als 100°C haben.

Geeignete Alkylacrylate sind ungesättigte monofunktionelle (Meth)acrylsäureester von nichttertiären Alkylalkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 4 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkyl-Struktureinheit. Beispiele für geeignete Alkylacrylat-Monomere sind n-Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isononylacrylat, Decylacrylat, Isobornylacrylat, Laurylacrylat, Octadecylacrylat und Gemische davon.

[0064] Ein monoethylenisch ungesättigtes Comonomer mit einer Homopolymer-Glasübergangstemperatur von mehr als 25°C wird vorzugsweise mit den Acrylatmonomeren in den siebdruckfähigen Klebern der Erfindung copolymerisiert. Beispiele für geeignete copolymerisierbare Monomere sind unter anderem (Meth)acrylsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, substituierte (Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethylacrylamide, Acrylnitril, N-Vinylformamid und Gemische davon. Wenn ein copolymerisierbares Monomer verwendet wird, ist das Alkylacrylat in der siebdruckfähigen Zusammensetzung in Mengen von 25 bis 99 Gewichtsteilen vorhanden, und das copolymerisierbare Monomer ist in entsprechenden Mengen von 75 bis 1 Gewichtsteil vorhanden, wobei die Gesamtmenge 100 Gewichtsteile ist.

[0065] Die Mengen und Typen des Comonomers können variiert werden, so dass man Haftklebereigenschaften oder Eigenschaften eines thermisch aktivierbaren Klebers erhält, wie es für die Endverwendung gewünscht wird. Größere Mengen des Comonomers führen zu einer geringeren Klebrigkeit und sind als wärmeaktivierbare Kleber geeignet, während kleinere Mengen besser für Haftkleber geeignet sind. Die Art des Comonomers kann ebenfalls variiert werden, um gewünschte Eigenschaften zu erhalten. Verstärkende Comonomere, d. h. solche, die wasserstoffbrückenbindende Struktureinheiten aufweisen, wie Acrylsäure, sind für siebdruckfähige Haftkleber in Mengen von 1 bis 15 Gewichtsteilen geeignet. Mengen von über 15 Teilen sind als thermisch aktivierbare siebdruckfähige Kleber geeignet. Comonomere, wie N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon und Isobornylacrylat, verleihen bis zu 40 Gewichtsteilen einem siebdruckfähigen Kleber Haftklebereigenschaften, während Mengen von über 40 Teilen thermisch aktivierbare siebdruckfähige Kleber ergeben.

[0066] Eine weitere Klasse von Monomeren, die als polymerisierbare Monomergemische in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind α -Olefinmonomere, die eine Homopolymer-Glasübergangstemperatur von weniger als 0°C haben. Zu diesen geeigneten Monomeren gehören ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die 4–15 Kohlenstoffatome mit einer terminalen Unsättigungsstelle enthalten. Beispiele dafür sind 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen.

[0067] Die kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst: (a) 2,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, quellfähige elastomere Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln; und (b) 85 bis 97,5 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 95 Gew.-%, wenigstens eines polymerisierbaren Monomers oder eines Gemischs polymerisierbarer Monomere. Wenn der Ausdruck in Bezug auf die Menge der Mikrokugeln in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezieht sich "Gewichtsprozent" auf das Trockengewicht der vorhandenen Mikrokugeln. Wenn weniger als 2,5 Gew.-% der Mikrokugeln vorhanden sind, nehmen die Mikrokugeln im Allgemeinen nicht genügend Volumen ein, um die Viskosität wesentlich zu erhöhen und eine messbare Fließgrenze zu ergeben. Wenn andererseits mehr als 15 Gew.-% quellfähige elastomere Mikrokugeln verwendet werden, wird die gesamte polymerisierbare Flüssigkeit beim Quellen in die Mikrokugeln aufgenommen, und ein körniger oder klebriger Brocken bleibt zurück. Dies führt zu einem unzureichenden Fließen der Zusammensetzung für Kontaktdruck.

[0068] Die Leistungsfähigkeit und Viskosität des Klebers können auch eingestellt werden, indem man ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer mit geeignetem Molekulargewicht oder ein Makromer zu dem polymerisierbaren Gemisch der oben beschriebenen kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen gibt. Vorzugsweise hat das Polymer, Copolymer oder Makromer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als 100 000. Zu den geeigneten thermoplastischen Polymeren gehören Acrylpolymer, wie Poly(isobutylmethacrylat), wie Elvacite™ 2045 (von ICI Americas kommerziell erhältlich). Zu den geeigneten Copolymeren gehören Blockcopolymer, wie Styrol-Butadien-Copolymer und Acryl-Copolymer. Geeignete Makromere sind solche, die mit den Acrylatmonomeren copolymerisierbar sind; sie sind im US-Patent Nr. 4,554,324, auf das hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben und von ICI Americas (unter dem Handelsnamen Elvacite™ 1010) kommerziell erhältlich. Die thermoplastischen Polymere werden in der Zusammensetzung in Mengen von 0–50 Gewichtsprozent und vorzugsweise 5–30 Gewichtsprozent verwendet.

[0069] Falls erforderlich, umfasst die kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung außerdem auch ein thixotropes Mittel, wie Siliciumoxid, um der Zusammensetzung zusätzliche Thixotropie zu verleihen. Die Viskosität einer thixotropen Zusammensetzung nimmt ab, wenn sie Scherspannungen ausgesetzt wird, so dass sie fließt, wenn sie einem Siebdruckverfahren unterzogen wird. Sobald die Scherspannung wieder weggenommen wird, nimmt die Viskosität des thixotropen Materials schnell zu, so dass der gedruckte Kleber im Wesentlichen nicht mehr fließt, sobald er auf das Substrat gedruckt wurde. Ein geeignetes Siliciumoxid ist unter dem Handelsnamen CAB-O-SIL™ (wie M-5 und T5-720, kommerziell erhältlich von der Cabot Corporation) und Aerosil™ 972 Silica (kommerziell erhältlich von der Degussa Corporation) kommerziell erhältlich.

[0070] In einer anderen Ausführungsform umfasst die kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung auch elektrisch leitende Materialien. Zu diesen Materialien gehören Metallteilchen und -kugeln, wie Aluminium, Ni-

ckel, Gold, Kupfer oder Silber, und beschichtete Kupfer-, Nickel-, Polymer- und Glaskugeln und -teilchen, die mit leitfähigen Beschichtungen, wie Aluminium, Gold, Silber, Kupfer oder Nickel, beschichtet sind. Ebenfalls geeignet sind Lötmetallteilchen, wie Blei/Zinn-Legierungen in verschiedenen Mengen jedes Metalls (kommerziell erhältlich von Sheritt Gordon Limited, Kanada). Beispiele für kommerziell erhältliche elektrisch leitfähige Teilchen sind leitfähige Nickelkugeln (kommerziell erhältlich von Novamet Inc., Wykoff, NJ). Elektrisch leitfähige Materialien sind auch von Japan Chemicals Inc., Japan, Potters Industries Inc., Parsippany, NY, und Sheritt Gordon Limited, Kanada, erhältlich.

[0071] Die Menge der elektrisch leitenden Materialien, die in den kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen der Erfindung verwendet werden, hängt von der Art des zu verklebenden Substrats und seiner Endverwendung ab. Zum Verbinden einer flexiblen Schaltung mit einer Leiterplatte oder mit einer Flüssigkristallanzeige (LCD), wo eine anisotrope elektrische Leitfähigkeit oder "z"-Achsen-Leitfähigkeit erforderlich ist, enthält die kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung zum Beispiel 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 Volumenprozent elektrisch leitende Materialien, bezogen auf das Volumen der Zusammensetzung. Beim Kleben für Abschirm- oder Endungsanwendungen, zum Beispiel für die Erdung einer Leiterplatte an eine Wärmesenke oder für die Abschirmung gegenüber elektromagnetischen Störungen (EMI), enthält die siebdruckfähige Kleberzusammensetzung 1 bis 80 und vorzugsweise 1 bis 70 Volumenprozent elektrisch leitende Materialien, bezogen auf das Volumen der Kleberzusammensetzung.

[0072] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst die kontaktdruckfähige Kleberzusammensetzung auch lumineszente Teilchen. Solche Materialien umfassen unter anderem Metalloxidteilchen und -kugeln, wie dotierte Lanthanoxide, wie mit Europium dotiertes Yttriumoxid, oder dotierte Metallsulfide, wie Zinksulfid. Weitere Beispiele sind polymere und Glaskugeln und -teilchen, die mit lumineszenten Materialien beschichtet sind oder solche Materialien einkapseln. Beispiele für kommerziell erhältliche lumineszente Teilchen sind mit Europium dotiertes Yttriumoxid von Westlake Rare Earth Industries in San Mateo, CA, oder Zinkoxid/Zink-Leuchtstoff, der von Nichia America Corporation, Lancaster, PA, erhältlich ist.

[0073] Die kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen der Erfindung umfassen vorzugsweise auch Initiatoren. Die Radikalstarter, die verwendet werden, wenn das polymerisierbare Monomergemisch Alkylacrylat-Monomere und monoethylenisch ungesättigte verstärkende Comonomere umfasst, sind in der Technik bekannt und werden vorzugsweise durch Licht aktiviert. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Initiator ein Photoinitiator, und Beispiele dafür sind substituierte Acetophenone, wie 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoinether, wie Benzoinmethylether, substituierte Benzoinether, wie Anisoinmethylether, substituierte alpha-Ketole, wie 2-Methyl-2-hydroxypropiophenon, Phosphinoxide und polymere Photoinitiatoren. Photoinitiatoren sind von Quellen wie Ciba Geigy Corp. unter der Handelsbezeichnung IrgacureTM, wie IrgacureTM 184, IrgacureTM 651, IrgacureTM 369, IrgacureTM 907, unter dem Handelsnamen EscacureTM von Sartomer und unter dem Handelsnamen LucirinTM TPO von BASF kommerziell erhältlich.

[0074] Die radikalischen Photoinitiatoren können je nach der Art und dem Molekulargewicht des Photoinitiators in Mengen von 0,001 pph bis 5 pph verwendet werden. Im Allgemeinen werden Materialien mit geringerem Molekulargewicht in Mengen von 0,001 pph bis 2 pph verwendet, während polymere Photoinitiatoren mit höherem Molekulargewicht in Mengen von 0,1 pph bis 5 pph verwendet werden.

[0075] Die Initiatoren, die verwendet werden, wenn es sich bei dem polymerisierbaren Monomergemisch um ungesättigte Kohlenwasserstoffe handelt, sind Katalysatoren, die in der Lage sind, alpha-Olefine in Gegenwart von Acrylaten zu polymerisieren. Vorzugsweise werden metallorganische Katalysatoren auf der Basis von Palladium verwendet. Insbesondere sind diese Katalysatoren kationische Palladiumkomplexe mit Diiminliganden. Diese Katalysatoren sind in WO 97/17380 beschrieben.

[0076] Vernetzungsmittel können zu den kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen gegeben werden, um die Kohäsionsfestigkeit des Klebers zu verbessern. Zu den geeigneten Vernetzungsmitteln gehören multifunktionelle Acrylate, wie solche, die im US-Patent Nr. 4,379,201 offenbart sind; dazu gehören 1,6-Hexandiol-diacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2-Ethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritetraacrylat und Gemische davon, copolymerisierbare aromatische Ketoncomonomere, wie solche, die im US-Patent Nr. 4,737,559 offenbart sind, photoaktive Triazine, wie solche, die in den US-Patenten Nr. 4,329,384, 4,330,590 und 4,391,687 offenbart sind, Organosilane, Benzophenone und Isocyanate, Thermisch aktivierte organische Peroxide, wie Di-t-butylperoxide, können ebenfalls für die Vernetzung durch Hitze verwendet werden. Zu den weiteren geeigneten Vernetzungsmitteln gehören Urethan- und Epoxydiacrylat-Oligomere, die unter den Warenzeichen EbecrylTM 230, EbecrylTM 3605 und EbecrylTM 8804 von UCB Radcure Inc., Smyrna, GA, und CN 104TM von Sartomer Co., Exton, PA, erhältlich sind.

[0077] Vernetzungsmittel werden in Mengen von 0,002 pph (Teile pro 100 Teile Acrylat-Monomere, d. h. das Alkylacrylat und das wahlfreie verstärkende polare Comonomer) bis 2 pph und vorzugsweise 0,01 pph bis 0,5 pph mitverwendet. Die verwendete Menge hängt von der Menge der Funktionalität und dem Molekulargewicht des Vernetzungsmittels sowie den gewünschten Eigenschaften des Klebers ab. Bei elektrisch leitenden siebdruckfähigen Klebern sind die Mengen der Vernetzungsmittel und der Kettenübertragungsmittel vorzugsweise so ausgewogen, dass der Kleber während des Klebens ausreichend fließt, so dass die leitfähigen Teilchen mit-

einander oder mit dem leitfähigen Teil der Substrate in Kontakt kommen können, so dass man leitfähige Bahnen erhält; dennoch behält der Kleber ausreichend Festigkeit bei, um ausreichende Klebereigenschaften zu erhalten.

[0078] Die Vernetzung kann auch durch die Verwendung von Kettenübertragungsmitteln gesteuert werden. Geeignete Kettenübertragungsmittel sind solche, die normalerweise für die radikalische Polymerisation von Acrylaten geeignet sind. Zu den die praktische Durchführung der Erfindung geeigneten Kettenübertragungsmitteln gehören Kohlenstofftetrabromid, n-Dodecylmercaptan, Isooctylthiolglycolat und Gemische davon. Wenn ein Kettenübertragungsmittel verwendet wird, ist es in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% der gesamten polymerisierbaren Zusammensetzung vorhanden.

[0079] Klebrigmacher können ebenfalls zu den Dispersionen der kontaktdruckfähigen Zusammensetzungen gegeben werden, um die Haftung auf bestimmten Oberflächen mit geringer Oberflächenenergie, wie auf olefinischen Substraten, zu verstärken. Zu den geeigneten Klebrigmachern gehören hydrierte Kohlenwasserstoffharze, phenolmodifizierte Terpene, Poly-t-butylstyrol, Harzester und Vinylcyclohexan. Geeignete klebrigmachende Harze sind kommerziell erhältlich und umfassen zum Beispiel solche, die unter den Handelsbezeichnungen Regalrez™ und Foral™ von Hercules vertrieben werden, wie Regalrez™ 1085, Regalrez™ 1094, Regalrez™ 6108, Regalrez™ 3102 und Foral™ 85.

[0080] Wenn Klebrigmacher verwendet werden, können sie in Mengen von 1 bis 100 pph, vorzugsweise 2 bis 60 pph und besonders bevorzugt 3 bis 50 pph verwendet werden.

[0081] Weitere Hilfsstoffe können in den kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen in den benötigten Mengen, um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen, mitverwendet werden, solange sie die Polymerisation und die gewünschten End Eigenschaften nicht beeinträchtigen. Weiterhin können solche Hilfsstoffe auch während der Polymerisation und vor dem Mischen zu den quellfähigen elastomeren Mikrokugeln gegeben werden. Zu den geeigneten Hilfsstoffen gehören Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Kopplungsmittel und thermisch leitfähige Materialien.

[0082] Die kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen der Erfindung werden vorzugsweise hergestellt, indem man die Mikrokugeln mit dem polymerisierbaren Monomergemisch mischt und dann den Initiator hinzufügt. Die Lösung des polymerisierbaren Monomers kann bereits Vernetzungsmittel, klebrigmachendes Harz, Kettenübertragungsmittel, polymeres Material enthalten. Wahlfreies Lösungsmittel oder andere Additive, wie anorganische Teilchen, können ebenfalls in die Dispersion eingebaut werden.

[0083] Die kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen sind für die Herstellung von kleberbeschichteten Artikeln, wie Bändern und Blättern, geeignet. Bänder haben typischerweise eine geringe Breite im Vergleich zur Länge. Blätter haben typischerweise im Wesentlichen gleiche Länge und Breite und können im Allgemeinen in derselben Weise wie Bänder hergestellt werden. Die Bänder können als Übertragungsbänder hergestellt werden, bei denen der siebdruckfähige Kleber typischerweise auf einem Träger bereitgestellt wird, der auf beiden Seiten mit einer Trennbeschichtung beschichtet ist. Die Bänder können auch hergestellt werden, indem man den Kleber permanent auf den Träger klebt. Bänder, bei denen der Kleber permanent auf den Träger geklebt ist, können entweder hergestellt werden, indem man den Kleber eines Übertragungsbandes auf den Träger laminiert oder indem man die Zusammensetzung auf den Träger aufdruckt und den Kleber auf dem Träger härtet. Bänder können auch doppelt beschichtete Bänder sein, bei denen beide Seiten des Trägers eine Schicht aus Kleber tragen. Zu den geeigneten Trägermaterialien gehören polymere Folien, wie solche, die aus gegossenen und orientierten Polyestern, gegossenem und orientiertem Polypropylen, Polyethylen, Papier, Metallfolien, Geweben und Vliesstoffen hergestellt werden, sowie Schaumstoffe, wie solche, die aus Polyolefinen und Acrylharzen hergestellt werden. Beispiele für geeignete Acryl-Schaumstoffe sind solche, die im US-Patent Nr. 4,415,615 offenbart sind. Zu den geeigneten Polyolefinschaumstoffen gehören vernetzte Polyethylen- und Polyethylen/EVA-Schaumstoffe.

[0084] Die kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind besonders gut für den Siebdruck direkt auf ein Substrat geeignet, wenn man möchte, dass der Kleber nur auf ausgewählte Bereiche der Oberfläche gelangt. Ein solches Substrat ist eine flexible elektrische Schaltung. Flexible elektrische Schaltungen umfassen im Allgemeinen eine polymere Folie, die mit elektrisch leitfähigen Metallen, wie Kupfer, beschichtet ist, welches geätzt wurde, so dass man elektrisch leitfähige Schaltungsbahnen erhält. Bei den polymeren Folien handelt es sich typischerweise um Polyimid, doch können auch andere Arten von Folien, wie Polyester, verwendet werden. Geeignete flexible Schaltungen sind von solchen Quellen wie Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN, und von Nippon Graphite, Ltd., kommerziell erhältlich. Flexible Schaltungen sind auch in den US-Patenten Nr. 4,640,981, 4,659,872, 4,243,455 und 5,122,215. Bei diesen Arten von Anwendungen umfassen bevorzugte siebdruckfähige Zusammensetzungen für die Kleber 25 bis 99 Teile Alkylacrylat-Monomere und 75 bis 1 Teil wenigstens eines verstärkenden Monomers, das keine Säure enthält, und 1 bis 10 Volumenprozent elektrisch leitfähige Teilchen.

[0085] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Comonomer um Isobornylacrylat, und die elektrisch leitfähigen Teilchen sind in Mengen von 1 bis 5 Volumenprozent vorhanden.

[0086] Flexible elektrische Schaltungen werden in elektronischen Bauteilen verwendet, wenn eine elektrische

Verbindungen hergestellt werden muss, wie zwischen zwei Leiterplatten oder zwischen einer Leiterplatte und einer Flüssigkristallanzeige (LCD). Solche Verbindungsteile sind in einer Vielzahl von elektronischen Geräten, wie Taschenrechnern, Computern, Personenrufgeräten und Mobiltelefonen, nützlich.

[0087] Alle Materialien sind kommerziell erhältlich, zum Beispiel von Aldrich Chemicals, und dem Fachmann bekannt, wenn nichts anderes gesagt wird oder erkennbar ist. In den Beispielen sind alle Teile und Prozentangaben gewichtsbezogen, wenn nichts anderes angegeben ist. Alle angegebenen Molekulargewichte sind Zahlenmittel von Molekulargewichten in Gramm/Mol.

Beispiele Testverfahren Fließspannung

[0088] Dieser Test ist eine Messung der Fließeigenschaften von viskosen Flüssigkeiten. Die Fließspannung wurde mit einem Bohlin CS-50 Rheometer in einer Kegel- und Platten-Geometrie oder einer coaxialen Zylindergeometrie für Proben mit geringen Fließspannungswerten bestimmt. Der Zwischenraum betrug 150 µm. Das Material fließt unter dem Einfluss der angelegten Spannung, und die Rotationsgeschwindigkeit des inneren Zylinders wird gemessen, um die Schergeschwindigkeit zu berechnen. Indem man geeignete Ober- und Untergrenzen für den durchlaufenen Bereich der Scherspannung wählt, werden Informationen über die Fließspannung bestimmt.

Scherviskosität

[0089] Die Scherviskosität der Dispersionen wurde mit einem Bohlin VOR Rheometer in einer Kegel- und Platten-Geometrie oder mit einem Bohlin CS Rheometer in einer coaxialen Zylindergeometrie bestimmt. Der Zwischenraum wurde bei beiden Versuchsanordnungen auf 150 µm eingestellt. Bei dem Bohlin VOR Rheometer wird das Material der angelegten Belastung ausgesetzt, indem man die Platte mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegt. Dann wird die von dem Material auf den oberen Kegel ausgeübte Spannung gemessen. Indem man geeignete Ober- und Untergrenzen für den durchlaufenen Bereich der Scherspannung wählt, werden Informationen über die Scherviskosität bestimmt. Bei dem Bohlin CS Rheometer wird das Material einer kontrollierten Spannung ausgesetzt, und die Rotationsgeschwindigkeit des inneren Zylinders wird gemessen, um die Schergeschwindigkeit und Viskosität der Probe zu berechnen.

Elektrische Leitfähigkeit

[0090] Dieser Test misst den elektrischen Widerstand über die Klebeverbindung und eine Leiterschaltung. Eine Testprobe wird hergestellt, indem man eine geradlinige kleberbeschichtete flexible Schaltung mit einem Rastermaß von 153 µm (8 mil) (3M Brand Heat Seal Connector, ohne Kleber erhältlich von Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, MN) zwischen eine gedruckte Schaltung (FR-4-Testplatte) und eine ITO-beschichtete Glasplatte (20 Ohm spezifischer Plattenwiderstand, erhältlich von Nippon Sheet Glass, Japan) klebt. Die Leiterbahnen auf der flexiblen Schaltung werden mit den entsprechenden Bahnen auf der Leiterplatte ausgerichtet und durch Handdruck bei einem Haftkleber oder durch Heizstakleben bei einem thermisch aktivierten Kleber festgeklebt. Heizstakleben erfolgt mit einer Thermode von 3 mm mal 25,4 mm (TCW 125, von Hughes Aircraft), die auf 145°C und 55,12 bar (54,8 atm) oder 15 Sekunden eingestellt ist. Das andere Ende der flexiblen Schaltung wird auf die ITObeschichtete Glasplatte geklebt. Der elektrische Widerstand der Klebeverbindung wird nach dem Vierdrahtverfahren gemessen, wobei die in ASTM B 539-90 beschriebenen Prinzipien verwendet werden, so dass der Nettowiderstand, der nicht auf die Verbindung zurückzuführen ist, auf ungefähr 150 Milliohm minimiert wird.

90°-Schälfestigkeit

[0091] Dieser Test wird durchgeführt, indem man eine flexible Schaltung mit dem Kleber entweder auf eine FR-4-Leiterplatte oder auf eine Indiumzinnoxid-Glasplatte (20 Ohm spezifischer Plattenwiderstand, erhältlich von Nippon Sheet Glass, Japan) durch Handdruck bei einem Haftkleber oder durch Heizstakleben bei einem thermisch aktivierten Kleber festklebt. Heizstakleben erfolgt mit einer Thermode von 3 mm mal 25,4 mm (TCW 125, von Hughes Aircraft), die auf 145°C und 55,12 bar (54,8 atm) oder 15 Sekunden eingestellt ist. Die Leiterplatte wird in einer Halterung im unteren Backen eines InstronTM Tensile Tester montiert, so dass die im oberen Backen montierte flexible Schaltung unter einem Winkel von 90° weggezogen wird. Die Breite der flexiblen Schaltung beträgt 1,9 bis 2,5 cm. Die Backentrenngeschwindigkeit betrug 2,54 Millimeter pro Minute, und die Ergebnisse werden in Gramm/Zentimeter aufgezeichnet.

Glossar

[0092]

2691A	Kern-Hülle-Polymerteilchen, erhältlich von der Rohm & Haas Company. Das Teilchen besteht aus einem Styrol/Butadien-Kern mit einer Polymethylmethacrylat-Hülle.
AA	Acrylsäure
AC3355	Kern-Hülle-Polymerteilchen, erhältlich von der Takeda Chemical Company. Die Teilchengröße beträgt 0,5 µm. Das Teilchen besteht aus einem vernetzten Butylacrylat/Ethylacrylat-Kern mit einer Polymethylmethacrylat-Hülle.
AmA	Ammoniumacrylat
BA	n-Butylacrylat
BDA	1,4-Butandioldiacrylat
Ebecryl™ 230	Urethandiacrylat-Oligomer-Vernetzungsmittel, erhältlich von UCB Radcure Inc.
Elvacite™ 2045	Thermoplastisches Polyisobutylmethacrylat-Polymer, erhältlich von ICI Americas
HDDA	1,6-Hexandioldiacrylat
IBOA	Isobornylacrylat
IOA	Isooctylacrylat
i-Pr	Isopropyl
Irgacure™ 651	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon-Photoinitiator, kommerziell erhältlich von Ciba-Geigy
KM330	Kern/Hülle-Polymerteilchen, erhältlich von der Rohm & Haas Company. Das Material besteht aus einem Acrylkern mit einer Polymethylmethacrylat-Hülle.
K-Harz	Thermoplastisches Poly(styrol-co-butadien)-Copolymer, erhältlich von Phillips Petroleum.
Lucirin™ TPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid-Photoinitiator, kommerziell erhältlich von der BASF.
MMA	Methylmethacrylat
MSA	Mikrokugel-Kleber
Pas	Pascalsekunde
Poly(IOA)	Polyisooctylacrylat, hergestellt durch Lösungspolymerisation gemäß Standardsyntheseverfahren.
PSA	Haftkleber
Regalrez™ 1094	Kohlenwasserstoffharz-Klebrigmacher, kommerziell erhältlich von Hercules
Y ₂ O ₃ /Eu	Europium-dotierter Yttriumoxid-Leuchtstoff, kommerziell erhältlich von Westlake Rare Earth Industries
ZnO/Zn	Zinkoxid, dotiert mit Zink-Leuchtstoff, kommerziell erhältlich von Nichia America Corporation

Beispiele Herstellung der Mikrokugeln A

[0093] In einem Ein-Liter-Harzkolben, der mit mechanischem Rühren, Thermoelement und Zu- und Ableitungen für Vakuum und Stickstoff ausgestattet war, wurden 450 Gramm entionisiertes Wasser, 3 Gramm Acrylsäure mit Ammoniumhydroxid auf pH 7 neutralisiert. Dann wurden 6,0 Gramm einer Lösung von Ammoniumlaurylsulfat in Wasser mit einem Feststoffanteil von 25% in den Reaktor gegeben. Die Wasserphase wurde auf 60°C erhitzt und entgast. In einem getrennten Behälter wurden 147 Gramm Isooctylacrylat und 0,71 Gramm eines Benzoylperoxid-Pulvers mit einem Feststoffanteil von 70% miteinander kombiniert. Sobald die Wasserphase 60°C erreicht hatte, wurde die Isooctylacrylat-Lösung hinzugefügt, und die Reaktion wurde wieder entgast. Während der gesamten Polymerisation wurde eine Temperatur von 60°C aufrechterhalten. Nach 22 Stunden wurde die Dispersion abgekühlt, durch Mulltuch filtriert und aufgefangen. Optische Mikroskopie und Teilchengrößeanalyse zeigten Mikrokugeln mit einem Durchmesser von 5 bis 70 µm und einer mittleren Teilchengröße von 27,5 µm. Das Polymer wurde durch Fällung mit überschüssigem Methanol, Filtration und Trocknen über Nacht in einem Vakuumofen gewonnen.

Herstellung der Mikrokugeln B

[0094] In einem 1000-ml-Becherglas wurden 480 Gramm entionisiertes Wasser und 5,12 Gramm einer Lö-

sung von Ammoniumlaurylsulfat in Wasser mit einem Feststoffanteil von 25% miteinander kombiniert. Dann wurde eine Lösung von 1,41 Gramm eines Benzoylperoxid-Pulvers mit einem Feststoffanteil von 75% in 320 Gramm Isooctylacrylat in das Becherglas gegeben. Dann wurden die Komponenten gerührt, so dass eine weiße Dispersion entstand. Die Dispersion wurde dann homogenisiert, um Teilchen in Mikrometergröße zu erzeugen. Das homogenisierte Gemisch wurde in einen Ein-Liter-Harzkolben gegeben, der mit mechanischem Rühren, Thermoelement und Zu- und Ableitungen für Vakuum und Stickstoff ausgestattet war. Die Dispersion wurde auf 65°C erhitzt und dann entgast. Nach 25 Minuten erreichte die Reaktionstemperatur 75°C. Dann kehrte die Temperatur auf 65°C zurück und blieb 8 Stunden lang auf diesem Wert. Dann wurde der Kolben abgekühlt, es wurde durch Mulltuch filtriert und aufgefangen. Optische Mikroskopie und Teilchengrößeanalyse zeigten Mikrokugeln mit einem Durchmesser von 0,5 bis 5 µm und einer mittleren Teilchengröße von 2 µm. Das Polymer wurde durch Fällung mit überschüssigem Methanol, Filtration und Trocknen über Nacht in einem Vakuumofen gewonnen.

Herstellung der Mikrokugeln C

[0095] In einem Ein-Liter-Harzkolben, der mit mechanischem Rühren, Thermoelement und Zu- und Ableitungen für Vakuum und Stickstoff ausgestattet war, wurden 450 Gramm entionisiertes Wasser, 9 Gramm Acrylsäure, 141 Gramm Isooctylacrylat und 0,7 Gramm eines Benzoylperoxid-Pulvers mit einem Feststoffanteil von 70% miteinander gemischt und entgast. Sobald das Benzoylperoxid aufgelöst war, wurden 6,0 Gramm einer Lösung von Ammoniumlaurylsulfat in Wasser mit einem Feststoffanteil von 25% hinzugefügt. Die Reaktion wurde entgast und 20 Stunden lang auf 60°C erhitzt. Nach 20 Stunden wurde die Dispersion abgekühlt, durch Mulltuch filtriert und aufgefangen. Optische Mikroskopie und Teilchengrößeanalyse zeigten hohle Mikrokugeln mit einem Durchmesser von 20 bis 120 µm und einer mittleren Teilchengröße von 57 µm. Das Polymer wurde durch Fällung mit einer 0,2-Gew.-%igen wässrigen Lösung von $AlCl_3$, Filtration und Trocknen über Nacht in einem Vakuumofen gewonnen.

Herstellung der Mikrokugeln D–G

[0096] Feste Mikrokugeln D–E wurden nach dem Verfahren hergestellt, das für die Mikrokugeln A beschrieben wurde, wobei sie zusätzlich ein multifunktionelles radikalisch polymerisierbares Vernetzungsmittel (BDA) umfassten. Die Mikrokugeln F–G wurden nach dem Verfahren hergestellt, das für die Mikrokugeln B beschrieben wurde. Tabelle 1 zeigt im Einzelnen die Monomerchargen, die bei der Herstellung der Mikrokugeln verwendet wurden. Die in Tabelle 1 angegebenen Durchmesser stellen das Volumenmittel des Durchmessers der Mikrokugeln dar.

Tabelle 1
Monomerchargen und Durchmesser der Mikrokugeln A–G

Mikrokugel	Mikrokugel-Zusammensetzung		Durchmesser (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

Herstellung von Mikrokugeldispersionen

[0097] Die folgenden Beispiele veranschaulichen den Bereich von Dispersionen, der durch Zubereiten verschiedener Zusammensetzungen von Mikrokugeln und polymerisierbaren Monomergemischen erhalten wurde.

Herstellung von druckfähigen Dispersionen

[0098] Die Beispiele 1–18 wurde hergestellt, indem man die getrockneten Mikrokugeln der in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzung in einem vorgeformten Gemisch dispergierte, das 90 pph Isooctylacrylat-(IOA)-Monomer, 10 pph Acrylsäure-(AA)-Monomer und 0,05 pph Hexandioldiacrylat-Vernetzungsmittel (HDDA) enthielt. Dann wurden 0,25 pph des Photoinitiators Irgacure™ 651 zu der Mikrokugeldispersion gegeben. In Beispiel 1 wurden zum Beispiel 25 Gramm Mikrokugeln A quellen gelassen und in 475 Gramm eines vorgeformten Gemischs dispergiert, das 427,5 Gramm Isooctylacrylat-Monomer, 47,5 Gramm Acrylsäure-Monomer und 0,2 Gramm Hexandioldiacrylat-Vernetzungsmittel enthielt. Dieses Gemisch wurde 2–5 Minuten lang mit einem Omni®-Mischer mit hoher Geschwindigkeit dispergiert. Dann wurden 1,25 Gramm des Photoinitiators Irgacure™ 651 zu der Dispersion gegeben. Tabelle 2 fasst Dispersionen zusammen, die mit verschiedenen Mikrokugelzusammensetzungen und -beladungen hergestellt wurden. In **Fig. 1** sind die Scherverdünnungseigenschaften für die Dispersionen der Beispiele 1–3 gezeigt und durch die Kurven 1–3 bezeichnet.

Tabelle 2

Beispiel	MSA	MSA-Gehalt	Polymerisierbare Monomere	Fließspannung (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	7,5	IOA	12,4
16	F	5	IOA	2,93
17	F	2,5	IOA	< 0,14
18	G	10	IOA	200

[0099] Diese Beispiele zeigen den γ -heologischen Effekt von Mikrokugeln auf polymerisierbare Gemische. Wie man erkennt, werden selbst bei niedrigen Mikrokugelgehalten (5%) erhebliche Fließspannungen und nicht-Newtonsches γ -heologisches Verhalten hervorgebracht. **Fig. 1** zeigt auch, dass die Scherviskositätseigenschaften desselben polymerisierbaren Gemischs maßgeschneidert werden können, indem man das Niveau des Gehalts an quellfähigen elastomeren Mikrokugeln in der druckfähigen Dispersion einstellt.

Herstellung von druckfähigen, thermisch aktivierbaren Klebern

[0100] Die Beispiele 19–22 wurden hergestellt, indem man die getrockneten Mikrokugeln der in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzung in einem vorgeformten polymerisierbaren Gemisch dispergierte, das 60 pph Isobornylacrylat-(IBOA)-Monomer und 40 pph Isooctylacrylat-(IOA)-Monomer enthielt. Dann wurden 0,5 pph

(relativ zum Acrylat-Monomer) Ebecryl™-230-Vernetzer und 0,3 ppm Lucirin™-TPO-Photoinitiator in dem Mikrokugel/Monomer-Gemisch dispergiert. In Beispiel 19 wurden zum Beispiel 25 Gramm Mikrokugeln A quellen gelassen und in 475 Gramm eines vorgeformten Gemischs dispergiert, das 285 Gramm Isobornylacrylat-Monomer (IBOA) und 190 Gramm Isooctylacrylat-Monomer (IOA) enthielt. Die Mikrokugeln wurden 2–5 Minuten lang mit einem Omni®-Mischer mit hoher Geschwindigkeit in dem Monomergemisch dispergiert. Dann wurden 2,3 Gramm Ebecryl™ 230 und 1,4 Gramm Lucirin™-TPO-Initiator hinzugefügt und in der Dispersion gelöst. Fließspannungswerte wurden für jedes dieser Beispiele so gemessen, wie es oben beschrieben ist, und in Tabelle 3 aufgezeichnet. Tabelle 3 fasst auch Dispersionen zusammen, die mit verschiedenen Mikrokugelzusammensetzungen und -beladungen hergestellt wurden.

Tabelle 3

Beispiel	MSA	MSA-Gehalt	Fließspannung (Pa)
19	A	5	6,62
20	A	10	66,8
21	B	8	11,2
22	G	5	42,2

[0101] Diese Beispiele zeigen den Einbau von Mikrokugeln in thermisch aktivierbare druckfähige Kleberzusammensetzungen. Überraschenderweise sind die Kleberzusammensetzungen trotz des Einbaus klebriger Mikrokugeln nichtklebrig.

Herstellung von α -Olefin/Mikrokugel-Dispersionen

[0102] Die Beispiele 23–26 wurden hergestellt, indem man die getrockneten Mikrokugeln A oder B der in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzung in einem polymerisierbaren α -Olefin-Monomergemisch dispergierte. Die Mikrokugeln wurden entweder in 1-Octen- oder in 1-Dodecen-Monomer quellen gelassen, dispergiert und auf 10°C abgekühlt. Ein Katalysator, und zwar $[(2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{N}\{2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\})\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O}t\text{-Bu})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ {Katalysatorherstellung ist in WO 97/17380 beschrieben}, der in CH_2Cl_2 gelöst war, wurde zu der Dispersion gegeben. Die Dispersionstemperatur wurde 16 Stunden lang auf 10°C gehalten. Dann wurde das Gemisch mit Methanol gefällt, mit Ethylacetat gespült, in Heptan redispersiert, erneut mit Methanol gefällt und isoliert. In Beispiel 26 wurden zum Beispiel 10,10 Gramm Mikrokugeln A quellen gelassen und in 190,7 Gramm 1-Octen dispergiert. 30,20 Gramm dieser Lösung wurden auf 10°C abgekühlt. 0,147 Gramm $[(2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{N}\{2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\})\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O}t\text{-Bu})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Katalysator wurden in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst, und diese Katalysatorlösung wurde zu der Dispersion gegeben. Nach 16 Stunden wurde Methanol zu der Dispersion gegeben, der Niederschlag wurde mit Ethylacetat gespült, in Heptan redispersiert und erneut mit Methanol gefällt. Der isolierte Feststoff wurde über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurden 1,8364 Gramm eines braunen, leicht klebrigen Feststoffs (6% Ausbeute) gewonnen. Die Fließspannung wurde für jedes dieser Beispiele so gemessen, wie es oben beschrieben ist, und in Tabelle 4 aufgezeichnet. Tabelle 4 fasst auch Dispersionen zusammen, die mit verschiedenen Mikrokugelzusammensetzungen und -beladungen mit verschiedenen α -Olefinen hergestellt wurden.

Tabelle 4

Beispiel	Mikrokugel-Zusammensetzung	Mikrokugel-Beladung (Gew.-%)	Olefin	Fließspannung (Pa)
23	A	5	1-Octen	0,23
24	B	5	1-Octen	0,52
25	A	4	1-Dodecen	0,40
26	A	10	1-Octen	41,5

[0103] Diese Beispiele zeigen die Verwendung dieser Mikrokugeldispersungen mit nichtacrylischen polymerisierbaren Gemischen.

Herstellung von Mikrokugeldispersungen in Gegenwart von thermoplastischen Polymeren

[0104] Tabelle 5 beschreibt Zusammensetzungen, die für Mikrokugeln repräsentativ sind, welche in Acrylatmonomer-Gemischen dispergiert sind, die zusätzliche thermoplastische Polymere enthalten. Die Beispiele 27–34 wurden hergestellt, indem man die getrockneten Mikrokugeln der in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzung in einem vorgeformten Gemisch dispergierte, das Acrylat-Monomere und thermoplastisches Polymer enthielt. Nach der Dispersion der Mikrokugeln wurden 0,3 pph Lucirin™-TPO-Photoinitiator (relativ zum Acrylatmonomer) hinzugefügt und aufgelöst. In Beispiel 29 wurden zum Beispiel 2,0 Gramm Mikrokugeln B zu einer vorgemischten Lösung von 10,0 Gramm Elvacite™ 2045 gegeben, das in 19,2 Gramm Isooctylacrylat-Monomer (IOA) und 28,8 Gramm Isobornylacrylat-Monomer (IBOA) gelöst war. Dann wurden 0,14 Gramm Lucirin™-TPO-Photoinitiator in der Dispersion gelöst. Die Fließspannung wurde für jedes dieser Beispiele so gemessen, wie es oben beschrieben ist, und in Tabelle 5 aufgezeichnet. Fig. 2 zeigt die Scherverdünnungseigenschaften für Beispiel 29, die durch Kurve 29 bezeichnet sind.

Tabelle 5

Beispiel	MSA	Monomerzusammensetzung	MSA-Gehalt	Polymergehalt	Polymertyp	Fließspannung (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-Harz	0,61
31	D	90/10/0,05 IBOA/AA/0,05	10	1,5	Poly(IOA) IV = 1,7	131
32	D	90/10/0,05 IBOA/AA/0,05	10	1,5	Poly(IOA) IV = 0,7	103
33	D	90/10/0,05 IBOA/AA/0,05	10	1,1	Poly(IOA) IV = 1,1	202
34	D	90/10/0,05 IBOA/AA/0,05	10	4,25	Poly(IOA) IV = 1,1	0,7

[0105] Diese Beispiele zeigen die Wirkung des Einbaus von zusätzlichen thermoplastischen Polymeren in die Dispersion. Der Einbau von thermoplastischen Polymeren kann verwendet werden, um die Theologischen Eigenschaften der Kleberzusammensetzung zu beeinflussen.

Herstellung von klebriggemachten Zusammensetzungen

[0106] Die Beispiele 35–38 wurden hergestellt, indem man die getrockneten Mikrokugeln der in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzung in einem vorgeformten Gemisch dispergierte, das Acrylatmonomere, thermoplastisches Polymer und Klebrigmacher enthielt. So wurden für Beispiel 36 4,0 Gramm des thermoplastischen Polymers Elvacite™ 2045 und 2,5 Gramm des Klebrigmakers Regalrez™ 1094 in 47,5 Gramm 60/40-IBOA/IOA-Monomerlösung gelöst. 2,5 Gramm Mikrokugeln B wurden 2–5 Minuten lang mit einem mit

hoher Geschwindigkeit betriebenen Omni®-Mischer in dieser Lösung dispergiert. Die Fließspannung wurde für jedes dieser Beispiele so gemessen, wie es oben beschrieben ist, und in Tabelle 6 aufgezeichnet.

Tabelle 6

Beispiel	Menge des Klebrig-machers	MSA-Typ	MSA-Gehalt	Polymerzusatz	Menge des zugesetzten Polymers	Fließspannung (Pa)
35	5	B	5	keiner	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

[0107] Diese Beispiele zeigen die Verwendung von Klebrigmachern in den Kleberzusammensetzungen. Der Einbau eines Klebrigmachers ermöglicht eine weitere Manipulation der Theologischen und Klebereigenschaften dieser Zusammensetzungen.

Herstellung einer Mikrokugeldispersion mit lumineszenten Teilchen

[0108] Die Beispiele 39 und 40 beschreiben Zusammensetzungen, die repräsentativ für Mikrokugeln sind, welche in Acrylatmonomer-Gemischen dispergiert sind, die lumineszente Teilchen enthalten. Mikrokugeln wurden 2–5 Minuten lang mit einem Omni®-Mischer mit hoher Geschwindigkeit in der Monomerlösung dispergiert. Lumineszente Teilchen und 0,25 pph des Photoinitiators Irgacure™ 651 wurden in die Dispersion eingerührt. Die Fließspannung wurde für jedes dieser Beispiele so gemessen, wie es oben beschrieben ist, und in Tabelle 7 aufgezeichnet. Die Lumineszenz wurde für die Beispiele 39 und 40 optisch nachgewiesen, indem man sowohl das polymerisierbare Gemisch als auch den Kleber einer Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht aussetzte.

Tabelle 7

Beispiel	MSA-Typ	MSA-Gehalt	Monomer-zusammensetzung	Teilchen	Teilchen-gehalt	Fließspannung (Pa)
39	A	9,5	85/15 IOA/AA	(Y,Eu) ₂ O ₃	2,3	20,6
40	A	5	IOA	ZnO/Zn	0,4	1,53

Vergleichsbeispiele

[0109] Die Vergleichsbeispiele C1–C3 veranschaulichen Versuche, andere polymere Teilchen einzubauen, um druckfähige Dispersionen herzustellen. Die Latexteilchen wurden in einer Menge von 5 pph einem 90/10/0,05-IOA/AA/HDDA-Monomergemisch zugesetzt. Die Teilchen wurden 2–5 Minuten lang mit einem mit hoher Geschwindigkeit betriebenen Omni®-Mischer dispergiert. Die Dispersionsqualität wurde visuell untersucht. Eine Sedimentation von Teilchen innerhalb von einer Stunde des Mischens zeigte eine schlechte Dispersion an. Die Fließspannung wurde für jedes dieser Beispiele so gemessen, wie es oben beschrieben ist, und in Tabelle 8 aufgezeichnet.

Tabelle 8

Vergleichsbeispiel	Teilchen	Fließspannung (Pa)	Dispersionsqualität
C1	KM330	< 0,14	schlecht
C2	2691A	< 0,14	gut
C3	AC3355	< 0,14	schlecht

[0110] Im Gegensatz zur quellfähigen elastomeren Mikrokugelkomponente der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Zusammensetzung ergaben die Kern/Hülle-Latexteilchen keine Zusammensetzungen mit den richtigen rheologischen Eigenschaften für den Kontaktdruck.

Drucken mit Mikrokugelpersionen – Flachbett-Siebdruck

[0111] Die folgenden Beispiele zeigen die Verwendung von Mikrokugeldispersionen beim Flachbett-Siebdruck. Dispersionen wurden auf 50- μ m-(2 mil)-Vinylpolyester-Sieben mit einem Standard-ABC-Muster gedruckt, so dass ein gemusterter Kleber entweder auf PET- oder auf Vinylfilmen erzeugt wurde. Die μ m-(mesh)-Größen der Siebe umfassten 38, 44, 65, 95, 97, 138, 420 μ m (40, 110, 157, 160, 230, 325, 390 mesh). Nicht alle Dispersionen wurden auf allen Sieben gedruckt. Die Tabelle gibt die μ m-(mesh)-Größen der eingesetzten Siebe an. Gedruckte Dispersionen wurden in inerten Kammern mit einer ausreichenden Einwirkung, um die Dispersion zu härten, gehärtet. Die Druckqualität wurde durch optische Auflösung des gedruckten Musters bestimmt. Die Retention der Auflösung führte zu einer ausgezeichneten Druckleistung. Proben mit einer schlechten Druckqualität sickerten vor dem Drucken leicht durch das Sieb. Dies führte zu einer schlechten Bildauflösung.

Tabelle 9

Beispiel	Dispersion Beispiel	Siebgröße, μ m [mesh]	Kleber	Fließspannung (Pa)	Druckqualität
41	1	38-420 [40-390]	klebrig	1,65	gut
42	2	38-97 [157-390]	klebrig	7,8	gut
43	3	38-420 [40-390]	klebrig	22,77	gut
44	43	38-97 [157-390]	klebrig	20,6	gut
45	9	38-97 [157-390]	klebrig	< 0,14	schlecht
46	4	38-97 [157-390]	klebrig	< 0,14	schlecht
47	29	44 [325]	nichtklebrig	0,32	gut
48	27	44 [325]	nichtklebrig	0,74	gut
49	30	44 [325]	nichtklebrig	0,61	gut
50	19	44 [325]	nichtklebrig	6,62	gut
51	20	44 [325]	nichtklebrig	66,8	gut
52	21	44 [325]	nichtklebrig	11,2	gut

Herstellung von Mikrokugeldispersionen, die leitfähige Teilchen enthalten

[0112] Die Beispiele 53–56 zeigen, dass neben thermoplastischen Polymeren auch leitfähige Teilchen zu den druckfähigen Kleberdispersionen der vorliegenden Erfindung gegeben werden können, um leitfähige Kleber herzustellen. Mit einem Hochgeschwindigkeitsmischer wurden 20 pph goldbeschichtete Nickelteilchen (4% Goldbeschichtung auf Nickel, 100% μ m-(mesh)-Größe- 38 μ m, erhältlich von Novamet Inc.) in einer Dispersion

dispergiert, die die in Tabelle 10 aufgeführten Mengen der Mikrokugeln B in einem polymerisierbaren 60/40-IBOA/IOA-Monomergemisch enthielt. Proben wurden mit Siebdruck auf eine flexible elektrische Schaltung aufgetragen (3M™ Brand Heat Seal Connector, ohne Kleber, erhältlich von Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, MN), wobei ein Flachbett-Siebdrucker (Model 2BS Roll to Roll Screen Press System von Rolt Engineering Ltd.) mit einem Edelstahlsieb von 44 µm (325) verwendet wurde. Der mit Siebdruck aufgetragene Kleber wurde durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit einer Intensität von 4,5 bis 5,5 Milliwatt/Quadratzentimeter und einer Gesamtenergie von 335 bis 350 Millijoule/Quadratzentimeter gehärtet. Die flexiblen Schaltungen mit aufgedrucktem Kleber wurden dann auf FR-4-Leiterplatten und mit Indiumzinnoxid beschichtetes Glas geklebt, wie es oben beschrieben wurde. Die aufgeklebte gedruckte flexible Schaltung wurde gemäß den oben beschriebenen Testverfahren sowohl auf elektrischen Widerstand als auch auf 90°-Schälfestigkeit sowohl auf einem ITO-Glassubstrat als auch auf einer FR-4-Leiterplatte getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 10

Beispiel	MSA-Dispersion	Widerstand (Ohm)	Schälfestigkeit auf ITO (g/cm)	Schälfestigkeit auf PCB (g/cm)	Dicke, µm (mil)
53	21	1-2	143	122	20 (0,8)
54	27	1-2	164	476	18 (0,7)
54	29	1-2	32	349	20 (0,8)
56	30	1-2	144	212	38 (1,5)

[0113] Diese Beispiele zeigen, dass mit diesen Zusammensetzungen sowohl gute elektrische Verbindungen als auch Klebereigenschaften erreicht werden.

Rotationssiebdruck

[0114] Die folgenden Beispiele betreffen Siebdruck unter Verwendung einer Rotationssiebpresse. Proben wurden auf PET-Folie gedruckt und in einer inerten Atmosphäre gehärtet. Tabelle 11 zeigt das Verhalten der Mikrokugeldispersionen auf einem Edelstahlsieb, das aus vier verschiedenen Siebgrößen von 250 bis 840 µm Maschengröße (20 bis 60 mesh) besteht und einen Gesamtumfang von 62,14 cm hat. Die Druckparameter wurden von einer Rakelhöhe von 0 bis und einer in/out-Messung von 25–35 variiert, um eine optimale Druckfähigkeit für jede Probe zu erreichen. Der als Vergleichsbeispiele C4 und C5 eingesetzte Polymersirup wurde nach den Verfahren synthetisiert, die in Beispiel 1 des US-Patents Nr. 4,181,752 skizziert sind. In den Sirup der Vergleichsbeispiele C5–C6 wurden keine quellfähigen elastomeren Mikrokugeln eingebaut.

Tabelle 11

Beispiel	Dispersion Beispiel	Beschichtungs-geschwindigkeit	Fließspannung	Druckqualität
57	1	5	1,65	gut
58	1	20	1,65	gut
59	2	20	7,83	gut
60	3	20	22,77	gut
C4	Sirup	5	ND	gut
C5	Sirup	20	ND	sehr schlecht

ND = nicht bestimmt

[0115] Nur der Sirup des Vergleichsbeispiels ließ sich bei Geschwindigkeiten von über 4,5 m/min (15 ft/min)

nicht drucken. Bei diesem Material wurde eine übermäßige Fadenbildung festgestellt, die zu einer schlechten Auflösung führte. Die Mikrokugeldispersionen ließen sich mit 6,1 m/min (20 ft/min) sauber ausdrucken.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kleberzusammensetzung zum Kontaktdrucken, wobei die Kleberzusammensetzung folgendes umfasst:

- a) 2,5 bis 15 Gew.-% quellfähige elastomere Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln, als Trockengewicht der Mikrokugeln, wobei diese Mikrokugeln hohl, massiv oder ein Gemisch davon sind; und
- b) 85 bis 97,5 Gew.-% wenigstens eines polymerisierbaren Monomers oder eines Gemischs von polymerisierbaren Monomeren, in dem die Mikrokugeln quellfähig sind, wobei sich die Gewichtsprozent auf das Trockengewicht der Mikrokugeln beziehen, wobei die Zusammensetzung eine Viskosität im Bereich von 1 Pans bis 1000 Pans und eine Fließgrenze von 0,25 Pa bis 1000 Pa hat.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die Kleberzusammensetzung weiterhin thermoplastische Polymere und Copolymere, halbkristalline Polymere und Makromere umfasst.

3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1–2, wobei die Kleberzusammensetzung weiterhin funktionelle anorganische Teilchen umfasst.

4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1–3, wobei das polymerisierbare Monomer oder das Gemisch von polymerisierbaren Monomeren, in dem die Mikrokugeln quellfähig sind, Alkylacrylat-Monomere, monoethylenisch ungesättigte Comonomere oder α -Olefin-Monomere umfasst.

5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1–4, wobei die Kleberzusammensetzung weiterhin einen Initiator, ein Vernetzungsmittel, einen Klebrigmacher, ein Kettenübertragungsmittel und Gemische davon umfasst.

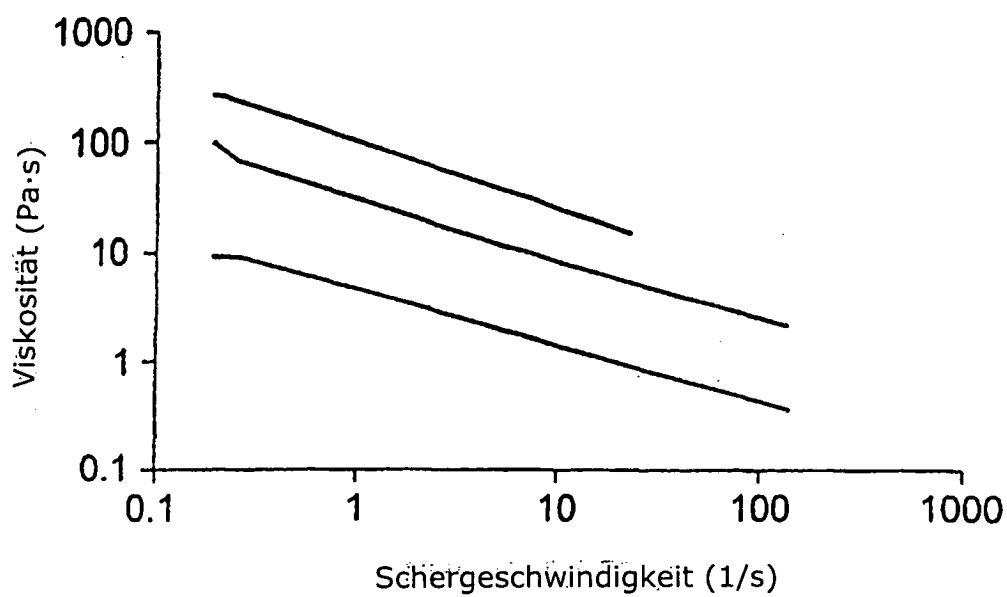
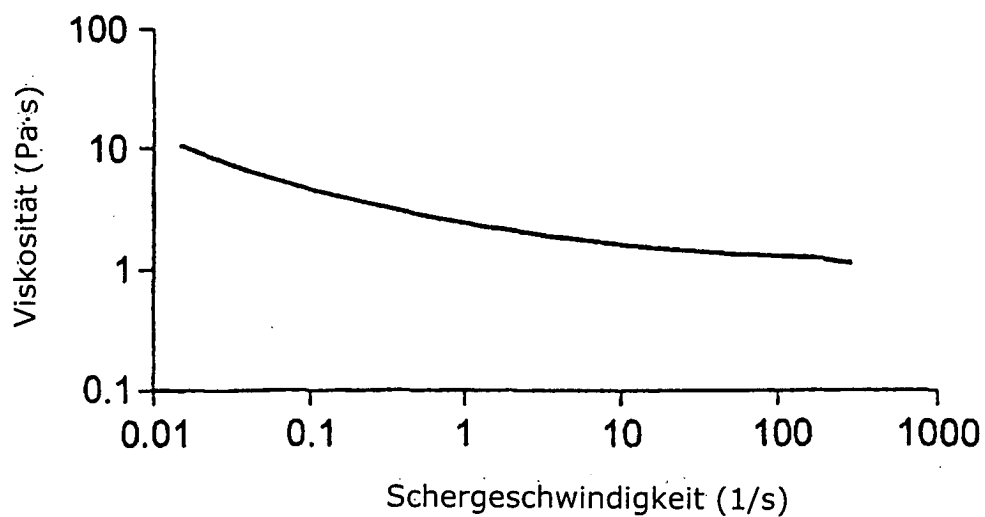
6. Verfahren zur Verwendung einer kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzung, das die folgenden Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen einer druckfähigen Kleberzusammensetzung, die folgendes umfasst:
 - I. 2,5 bis 15 Gew.-% quellfähige elastomere Acrylat- oder Vinylester-Mikrokugeln, als Trockengewicht der Mikrokugeln, wobei diese Mikrokugeln hohl, massiv oder ein Gemisch davon sind; und
 - II. 85 bis 97,5 Gew.-% wenigstens eines polymerisierbaren Monomers oder eines Gemischs von polymerisierbaren Monomeren, in dem die Mikrokugeln quellfähig sind, wobei sich die Gewichtsprozent auf das Trockengewicht der Mikrokugeln beziehen;
- b) Auftragen der kontaktdruckfähigen Kleberzusammensetzung auf ein Substrat unter Verwendung eines Kontaktdruckverfahrens, wobei die Zusammensetzung eine Viskosität von 1 bis 1000 Pans und eine Fließgrenze von 0,25 Pa bis 1000 Pa hat.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei es sich bei dem Kontaktdruckverfahren um Siebdruck handelt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Kleberzusammensetzung thermisch aktivierbar ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

***Fig. 1******Fig. 2***