



(10) **DE 10 2006 007 108 B4** 2020.09.17

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 007 108.5**

(22) Anmeldetag: **16.02.2006**

(43) Offenlegungstag: **30.08.2007**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **17.09.2020**

(51) Int Cl.: **C09J 163/00 (2006.01)**

C09J 135/04 (2006.01)

C09J 7/30 (2018.01)

H01L 23/32 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Lohmann GmbH & Co. KG, 56567 Neuwied, DE

(74) Vertreter:

**Flaccus, Rolf Dieter, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 50389
Wesseling, DE**

(72) Erfinder:

**Segschneider, Daniela, 53424 Remagen, DE;
Schütte, Mario, 56072 Koblenz, DE; Ander,
Hansjörg, Dr., 56170 Bendorf, DE; Domanski,
Reinhold, 56566 Neuwied, DE; Hoss, Marion,
53562 St. Katharinen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	25 37 718	A1
DE	32 37 986	A1
DE	33 01 119	A1
DE	33 14 378	A1
DE	100 62 009	A1
US	7 005 483	B2
US	6 054 509	A
EP	0 764 180	B1
EP	0 819 723	A1
EP	1 429 046	A2
JP	S58- 8 773	A

(54) Bezeichnung: **Reaktive Harzmischung und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Reaktive Harzmischung zur Verklebung von Chipmodulen auf Kartensystemen, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzmischung

- 25 - 70 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Harzmischung, eines Acrylnitril-Butadien-Copolymers, das keine freien Carboxylgruppen aufweist, mit einem Gehalt an Acrylnitril von 15 - 50 Gew.-%,

- 25 - 70 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Harzmischung, eines Epoxidharzes, sowie

- 3 - 15 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Harzmischung, eines oder mehrere aminfreie Vernetzungshilfsmittel enthält,

wobei die Vernetzungshilfsmittel mindestens einen spezifischen Polymerisationskatalysator für Epoxide und mindestens ein spezifisches Vulkanisationshilfsmittel für Kautschuke enthalten, und wobei keine Katalysatoren und Vernetzungshilfsmittel auf Aminbasis verwendet werden, und dass die verwendeten Acrylnitril-Butadien-Copolymere keine freien Carboxylgruppen aufweisen und dass der reaktiven Harzmischung Lösungsmittel beigemischt sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine reaktive Harzmischung zur Verklebung von Chipmodulen auf Kartensystemen, wobei die Harzmischung ein Acrylnitril-Butadien-Copolymer, ein Epoxidharz bzw. Epoxidharzderivat sowie Vernetzungshilfsmittel enthält.

[0002] Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Harzmischung.

[0003] Chipkarten haben in der jüngsten Vergangenheit eine immer weitere Verbreitung gefunden. Aufgrund einer geringeren Empfindlichkeit gegen mechanische Belastung und Magnetfelder, einer längeren Lebensdauer sowie einer höheren Speicherkapazität und der Möglichkeit, auch einfache Routinen, z.B. eine Sicherheitslogik, zu speichern, werden die Magnetstreifenkarten mehr und mehr durch Chipkarten ersetzt. Zudem besitzen moderne Chipkarten den Vorteil, daß sie auch berührungsfrei ausgelesen werden können.

[0004] Bei der Fertigung von Chipkarten werden auf Kernfolien aus Polycarbonat, Polyvinylchlorid (PVC), Polyester-Glycol-Copolymer (PETG) oder PET (Polyethylenterephthalat), etc. Overlayfolien auflaminiert. Aus den Overlayfolien werden Bereiche (Kavitäten) ausgefräst und die Chips in diese Kavitäten implantiert. Die Tiefe der Aussparung entspricht dabei in der Regel der Stärke des Chips, so daß wieder eine ebene Oberfläche entsteht.

[0005] Bei der Implantierung der Chips werden entweder reaktive Flüssigklebstoffe zur dauerhaften Verklebung der Chips auf der Folie oder reaktive Klebebandstanzlinge verwendet, wobei die Stanzlinge unterhalb der erforderlichen Vernetzungstemperatur auf die Chipmodule laminiert werden. Die Chipmodule werden dann in einem weiteren Arbeitsschritt bei Temperaturen oberhalb der Vernetzungstemperatur und unter erhöhtem Druck in die Kavitäten gepreßt. Durch die dabei erfolgende Vernetzung werden Chip und Folie fest miteinander verbunden.

[0006] Die im Handel befindlichen, zur Chipverklebung verwendeten Kleber sind Klebstoffe auf Basis reaktiver Klebharze, die jedoch einige Nachteile aufweisen. Zum einen müssen sie eine hinreichende Reaktivität aufweisen, um in kurzer Zeit bei Temperaturen, die Kartenmaterial und Chip nicht beschädigen, zu vernetzen. Die hohe Reaktivität führt aber andererseits dazu, daß die Klebstoffe bereits bei Raumtemperatur vernetzen und bei Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt gelagert werden müssen. Darüber hinaus sind die Klebeigenschaften der Klebstoffe auf dem Chipmaterial oder den Materialien der Kartenfolien oft unzureichend, so daß je nach Materialzusammensetzung der Kartenfolie unterschiedliche Klebstoffe verwendet werden müssen.

[0007] Letztlich weisen die Klebstoffzusammensetzungen oft einen hohen Anteil volatiler, stark riechender Verbindungen auf, die bei den erhöhten Temperaturen der Implantierung freigesetzt werden.

[0008] DE 100 62 009 A1 offenbart ein mehrschichtiges Laminat aus zwei äußeren Metallblechen und einer Zwischenschicht aus einer Bindemittelmatrix. Die Bindemittelzusammensetzung enthält mindestens ein Epoxidharz, eine flexibilisierte Epoxiverbindung und ein Elastomer-modifiziertes Epoxidharz. Als Härter werden thermisch aktivierbare Härter auf Guanidin-Basis, Harnstoff-Basis oder katalytisch wirksame Alkyl- und Arylamine in Betracht gezogen. Eine reaktive Harzmischung mit einem carboxylgruppenfreien Acrylnitril-Butadien-Copolymer und einem aminfreien Vernetzungshilfsmittel wird dort nicht beschrieben.

[0009] Aus DE 33 14 378 A1 ist eine Epoxyharzzusammensetzung bekannt, die u. a. verschiedene Epoxyharz-Typen sowie ein Reaktionsprodukt aus einem Butadien-Acrylnitril-Copolymer mit Carboxylgruppen an wenigstens beiden Enden des Moleküls und einem Epoxyharz vom Glycidylamin-Typ enthält. Ferner werden ein Härtungsmittel aus Dicyandiamid und ein Härtungsbeschleuniger auf Harnstoff- oder Imidazolbasis verwendet.

[0010] In DE 33 01 119 A1 wird ein Prepreg zur Herstellung eines Verbundstoffes mit Verstärkungsfasern, die mit einer Harzzusammensetzung imprägniert sind, offenbart. Die Harzzusammensetzung enthält ein Epoxyharz, ein Reaktionsprodukt aus einem Epoxyharz und einem Butadien-Acrylnitril-Copolymer mit Carboxylgruppen an wenigstens beiden Endgruppen der Molekülkette des Copolymers, sowie ein aminhaltiges Härtungsmittel.

[0011] DE 32 37 986 A1 offenbart eine härtbare Epoxyharzmasse und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Epoxyharzmasse enthält ein Epoxyharz und vulkanisierte Kautschukteilchen, die durch Vulkanisation einer Dispersion aus feinen Teilchen eines flüssigen Kautschuks, der mit dem Epoxyharz inkompatibel ist, mit einem

Vulkanisationsmittel erhalten worden ist. Zur Herstellung der Epoxyharzmasse wird das Epoxyharz unter Erhitzen geschmolzen und der flüssige Kautschuk in der Schmelze des Epoxyharzes dispergiert.

[0012] In DE 25 37 718 A1 wird ein Klebrigmachungsmittel für mit Schwefel härtbare Elastomere auf Basis von Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen/Acrylnitrilen mit einem Gehalt eines Harz-Reaktionsproduktes beschrieben. Dabei handelt es sich um Reaktionsprodukte von Alkylphenol-Novolakharzen mit Oxirangruppen aufweisenden Verbindungen. Die in DE 25 37 718 A1 offenbarten Klebrigmachungsmittel können beispielsweise als Klebrigmachungsmittel für Butadien/Acrylnitril-Mischpolymere verwendet werden.

[0013] EP 1 429 046 A2 offenbart einen Antriebsriemen, der einen Elastomerkörper mit darin eingebetteten Fasern aufweist. Als Elastomere kommen u. a. Nitrilkautschuke in Betracht. Reaktive, klebfähige Harzmischungen sind in EP 1 429 046 A2 nicht offenbart.

[0014] In EP 0 819 723 A1 werden Harzzusammensetzungen für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff offenbart. Die Harzzusammensetzungen enthalten ein Epoxidharz, einen Härter sowie Zusatzstoffe. Letztere können beispielsweise Butadienkautschukteilchen sein, die bevorzugt Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen enthalten. Als Härter werden bevorzugt aminogruppenhaltige Verbindungen verwendet.

[0015] EP 0 764 180 B1 offenbart härtbare Zusammensetzungen, die mindestens eine erste Epoxyharzmonomerkomponente, mindestens eine zweite Epoxyharzkomponente, mindestens ein Härtungsmittel für das Epoxyharz und ein Reaktionsprodukt enthalten, welches durch Reaktion eines festen Kautschuks mit in der ersten Epoxyharzkomponente vorhandenen Oligomeren erzeugt wurde. Der feste Kautschuk weist mindestens 2,5 Gew.-% reaktive Carboxylgruppen auf. Als Härter werden bevorzugt Amine verwendet, beispielsweise aromatische Amine oder Guanidinderivate. Die härtbaren Zusammensetzungen können zur Herstellung von Fahrzeugbauteilen verwendet werden.

[0016] In US 7 005 483 B2 werden schwefelsäureresistente Epoxy-Beschichtungen beschrieben, die als Korrosionsschutz verwendet werden können. Diese Beschichtungen enthalten mindestens folgende Bestandteile: ein Epoxidharz, einen Epoxy-Härter, einen ungesättigten, flüssigen, mit dem Epoxidharz kompatiblen Kautschuk, einen Vulkanisationsbeschleuniger und einen Vulkanisationsaktivator. Der flüssige Kautschuk enthält mindestens 50 % eines kompatiblen ungesättigten Kautschuks, einen nicht-kompatiblen ungesättigten Kautschuk, sowie weniger als 10 % eines gesättigten Kautschuks. Als ungesättigter Kautschuk kann u. a. Nitrilkautschuk verwendet werden. Als Epoxy-Härter werden aliphatische Amine, Amidoamine, cycloaliphatische Amine etc. genannt.

[0017] Aus JP S58-8773 A ist eine klebende Zusammensetzung bekannt, die aus 5-50 Gew.-% einer Polyeoxy-Verbindung (z. B. Bisphenol-Glycidylether), 1-30 Gew.-% Polyisocyanat und 3-30 Gew.-% eines COOH-, CN- oder acrylgruppenhaltigen Elastomers (z. B. Nitrilkautschuk) und einem Polyester mit terminalen OH-Gruppen hergestellt wird. Die Zusammensetzung kann bis zu 10 Gew.-% eines Epoxy-Härters enthalten, z. B. Ethylmethylimidazol, sowie bis zu 3 Gew.-% eines Vernetzers (z. B. Schwefel).

[0018] US 6 054 509 A offenbart eine thermisch härtbare Klebstoffzusammensetzung, die ein Epoxidharz, drei Nitrilkautschuk-Typen, einen Härter und einen Härtungsbeschleuniger enthält. Der erste Nitrilkautschuk-Typ weist endständige Carboxylgruppen auf. Als geeignete Härter werden u. a. aliphatische und aromatische Amine erwähnt.

[0019] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein reaktives Harzsystem zur Implantierung von Chips in Chipkarten zu finden, das sich zu stanzbaren Klebebändern verarbeiten läßt, die auch bei Raumtemperatur gelagert werden können, die aber dennoch bei einer relativ geringen Temperatur verarbeitbar sind, d.h., daß die Vernetzungstemperatur gering ist. Ferner sollen diese Klebebänder eine sehr gute Haftung auf verschiedenen Materialien, die für die Kartenherstellung verwendet werden, aufweisen, während bei ihrer Applikation keine störenden Emissionen freigesetzt werden.

[0020] Ferner bestand die Aufgabe darin, ein Verfahren zur Herstellung der reaktiven Harzmischung zur Verfügung zu stellen.

[0021] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe durch eine reaktive Harzmischung gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 14 gelöst wird.

[0022] Die Gruppe der erfindungsgemäß verwendeten Epoxidharze bzw. Epoxidharzderivate, die im folgenden zusammenfassend als Epoxidharze bezeichnet werden, umfaßt die methylenverbrückten aromatischen Epoxidharze und Bisphenolepoxidharze, insbesondere die alkylierten methylenverbrückten aromatischen Epoxidharze und die Epoxidharze mit einem Polymerbackbone auf Basis alkylierter und/oder unsubstituierter methylenverbrückter Phenole.

[0023] Durch Beschichten und Trocknen der Harzlösung auf einem Trägermaterial wird ein Klebeband mit einem Klebfilm definierter Dicke hergestellt, das bei Raumtemperatur lagerfähig ist, wobei die Lagerfähigkeit mindestens 12 Monate beträgt, und das bei Temperaturen oberhalb von 150°C schnell vernetzt.

[0024] Der Klebfilm weist bei Raumtemperatur, bevorzugt unterhalb von 35°C, weiter bevorzugt unterhalb einer Temperatur von 40°C, und besonders bevorzugt unterhalb einer Temperatur von 45°C, praktisch keine haftklebenden Eigenschaften auf; die Klebkraft ist dabei kleiner als 5 N/25 mm.

[0025] In einem Bereich von etwa 50°C bis etwa 100°C weist der Klebfilm haftklebende Eigenschaften auf, so daß die Chipmodule auf dem Klebfilm angeordnet und vorgefertigte Rollen für die Produktion hergestellt werden können.

[0026] Die haftklebenden Eigenschaften des Klebstoffes vor der Vernetzung werden vorwiegend durch das Epoxidharz definiert, während das Acrylnitril-Butadien-Copolymer als Elastifizierungskomponente dient.

[0027] Die durch das Anpressen entwickelten Haftungskräfte und Festigkeitseigenschaften des Haftklebers liegen allerdings nicht in einer Größenordnung, wie sie von chemisch reagierenden Klebstoffen bekannt sind, bei denen sich räumlich vernetzte Molekülstrukturen ausbilden. Haftklebschichten können daher oft ohne Zerstörung der geklebten Substrate von deren Oberfläche wieder abgezogen werden. Sie werden daher bevorzugt dort eingesetzt, wo eine spätere Trennung der Klebung erwünscht ist. Bei der Verwendung der vorliegenden Erfindung ist so die Repositionierung der Chips auf dem Klebfilm bzw. nach dem Einlegen in die Kavität der Karte noch jederzeit möglich.

[0028] Als Strukturklebstoffe sind Haftklebstoffe nur bedingt geeignet, da deren Polymerketten meistens nur physikalisch und reversibel vernetzt sind. Sie sind kaum kohäsiv belastbar und es fehlt ihnen die in der Praxis unerläßliche hohe thermisch-mechanische innere Festigkeit mit Hochtemperatur- und Lösemittelbeständigkeit.

[0029] Oberhalb von 100°C wird der Vernetzungskatalysator aktiviert und der Klebfilm weist nach der Aushärtung strukturklebende Eigenschaften auf. Bevorzugt wird der Katalysator bei einer Temperatur von mehr als 150°C, weiter bevorzugt bei einer Temperatur bis zu 180°C, aktiviert. Nach der Vernetzung sind die implantierten Chips strukturell dauerhaft und sowohl thermisch als auch mechanisch belastbar mit der Kernfolie der Chipkarte verbunden.

[0030] Nach der ASTM-Definition sind strukturelle Klebungen gekennzeichnet durch Verwendung von Füge-teilen mit hoher innerer Festigkeit. Der Klebstoff soll in der Lage sein, innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen Spannungsverteilungen zwischen den Füge-teilen auszugleichen, ohne daß Spannungsrißbildung auftritt. Außerdem soll die strukturelle Klebung über einen vergleichsweise langen Zeitraum typischen Umwelteinflüssen widerstehen können.

[0031] Im vorliegenden Fall soll der Klebstoff den Chip so dauerhaft auf der Karte fixieren, daß sich dieser auch bei wiederholten Temperaturschwankungen und verschiedenen Biege- und Torsionsbelastungen nicht von der Karte löst.

[0032] Die Aushärtung von Strukturklebstoffen mit einhergehendem Kohäsionsaufbau in einer Klebefuge findet üblicherweise durch thermische Energiezufuhr statt. Durch die Anwendung von Druck kann die Verklebung dabei noch verstärkt werden.

[0033] Als Acrylnitril-Butadien-Copolymere werden in den Harzmischungen der vorliegenden Erfindung Copolymere mit einem Gehalt an Acrylnitril von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 30 Gew.-% bis 40 Gew.-%, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Acrylnitril-Butadien-Copolymer mit einem Acrylnitrilgehalt von etwa 35 Gew.-%, einer Mooney-Viskosität nach DIN ISO 289 von etwa 78 und einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von weniger oder gleich 0,7 Gew.-%. Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylnitril-Butadien-Copolymere weisen keine freien Carboxylgruppen auf.

[0034] Der Anteil des Acrylnitril-Butadien-Copolymers in der Harzmischung (Trockenmasse ohne Lösungsmittel) beträgt von 25 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-%, und besonders bevorzugt etwa 31 Gew.-%.

[0035] Die Epoxidharze enthalten mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Die erfindungsgemäß verwendeten Epoxidharze weisen ein Epoxidequivalent (E.E.G.) von 180 g/eq bis 800 g/eq, bevorzugt 190 g/eq bis 550 g/eq, und besonders bevorzugt von 200 g/eq bis 220 g/eq, auf. Der Erweichungspunkt bzw. Erweichungsbereich der Harze liegt im Bereich zwischen 50°C bis 85°C, bevorzugt zwischen 55°C bis 80°C, weiter bevorzugt zwischen 60°C bis 75°C, und besonders bevorzugt zwischen 64°C bis 70°C.

[0036] Bevorzugt ist das Epoxidharz ausgewählt aus der Gruppe, die die methylenverbrückten aromatischen Epoxidharze und Bisphenolepoxidharze umfaßt. Bevorzugt ist das eingesetzte Epoxidharz ein alkyliertes methylenverbrücktes aromatisches Epoxidharz und besonders bevorzugt ein Epoxidharz mit einem Polymerbackbone auf Basis alkylierter und/oder unsubstituierter methylenverbrückter Phenole.

[0037] Der Anteil des Epoxidharzes in der Harzmischung (Trockenmasse ohne Lösungsmittel) beträgt von 25 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 40 Gew.-% bis 65 Gew.-%, weiter bevorzugt von 50 Gew.-% bis 65 Gew.-%, und besonders bevorzugt etwa 62 Gew.-%.

[0038] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis von Acrylnitril-Butadien-Copolymer zu Epoxidharz in den Harzmischungen der vorliegenden Erfindung zwischen 2:1 und 1:3, bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.

[0039] Weiterhin sind als Vernetzungshilfsmittel Vulkanisationsbeschleuniger und Polymerisationskatalysatoren in der reaktiven Harzmischung enthalten, wie in Anspruch 1 angegeben. Die Vernetzungshilfsmittel enthalten mindestens einen spezifischen Polymerisationskatalysator für Epoxide und mindestens ein spezifisches Vulkanisationshilfsmittel für Kautschuke. Katalysatoren und Vernetzungshilfsmittel auf Aminbasis werden nicht verwendet. Der Verzicht auf die üblicherweise verwendeten Katalysatoren auf Amin- oder Carbamatbasis bietet den Vorteil, daß bei der Vulkanisation die Freisetzung von cancerogenen Nitrosaminen, die beim Zerfall der Katalysatoren entstehen, vermieden wird. Störende und gesundheitsschädliche Emissionen bei der Applikation werden so gesenkt.

[0040] Da Amine als Katalysatoren nicht verwendet werden, erfolgt die Vernetzung der Harzmischung bevorzugt säurekatalysiert, besonders bevorzugt mit einer milden Lewissäure.

[0041] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Klebharzmischung enthält mindestens zwei bis sieben, bevorzugt drei bis sechs, und besonders bevorzugt fünf Vernetzungshilfsmittel, wobei die Vernetzungshilfsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe, die Vulkanisationsbeschleuniger wie Xanthogenate und Benzothiazole, Aktivatoren wie Metalloxide, z.B. Zinkoxid, Metallsulfide, z.B. Antimonsulfid, sowie Polymerisationskatalysatoren wie Trifluormethansulfonate, Trifluormethansulfonsäure, und Metallalkylthiophosphate, z.B. Zinkdialkyldithiophosphate, sowie Schwefel oder Schwefel freisetzende Verbindungen und Zusammensetzungen umfaßt.

[0042] In einer bevorzugten Ausführung ist mindestens eines der Vulkanisationshilfsmittel eine Schwefelquelle oder löslicher Schwefel, wobei der Schwefel z.B. in fein verteilter Form in einem Kautschuk gelöst sein kann. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist einer der Vernetzer ein Metalloxid, vorzugsweise Zinkoxid. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Benzothiazole, insbesondere Mercaptobenzothiazol, und/oder ein Trifluormethansulfonat als Aktivator der Mischung zugesetzt.

[0043] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform liegen in der Harzmischung mindestens ein Polymerisationskatalysator für die Vernetzung von Epoxiden und mindestens ein Vulkanisationsbeschleuniger oder Aktivator zur Vulkanisierung des Acrylnitril-Butadien-Copolymers vor. Weiter bevorzugt ist mindestens einer der beiden Katalysatoren/Aktivatoren sauer.

[0044] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden 2-Mercaptobenzothiazol, Zinktrifluormethansulfonat, Zinkdialkyldithiophosphat, Zinkoxid und löslicher Schwefel als Vulkanisations- bzw. Polymerisationshilfsmittel eingesetzt.

[0045] Der Gesamtgehalt an Vernetzungshilfsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzmischung (Trockengewicht, d.h. ohne Lösemittel), beträgt 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 5 Gew.-% bis 12 Gew.-%,

und besonders bevorzugt von 6 Gew.-% bis 10 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Vulkanisationshilfsmittel zu Aktivator zur Vernetzung des Epoxidharzes von 20:1 bis 1:20, bevorzugt von 10:1 bis 1:10, weiter bevorzugt von 5:1 bis 1:5, stärker bevorzugt von 5:1 bis 1:2, und besonders bevorzugt etwa 1,5 : 1, beträgt.

[0046] Ferner können dem Klebharz anorganische Füllstoffe beigemischt sein, z.B. Kieselsäuren, Aluminiumoxid oder Calciumcarbonat, wobei die anorganischen Füllstoffe oberflächenbehandelt sein können.

[0047] Als Lösungsmittel können die üblicherweise verwendeten organischen Lösungsmittel wie Ether, Ketone und Ester eingesetzt werden, wobei Methylethylketon und Essigsäureethylester bevorzugt sind.

[0048] Die erfindungsgemäßen Harzmischungen haften nach Vulkanisation und thermischer Vernetzung gut auf Kunststoff- und anderen Materialien, insbesondere Polycarbonat-, PVC- und PETG-Vergußmassen, wobei bei der Implantierung von Chips in Chipkarten die Vorgaben der Normen DIN ISO 7816/1 und der DIN ISO 10373 erfüllt werden. Ferner wird eine Ausstoßfestigkeit der Chips von mehr als > 100 N gefordert, wobei diese auch bei einer Prüfung nach 5000 Belastungszyklen nach den oben genannten DIN-Normen erreicht werden.

[0049] Des weiteren erreichen die Klebebänder bei Geruchstests nach der VDA 270 (Bestimmung des Geruchsverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung) sehr gute Bewertungsnoten und sind unterhalb einer Temperatur von 40°C kaum wahrnehmbar und nicht störend.

[0050] Die erfindungsgemäßen Harzmischungen können mittels bekannter Maschinen- und Anlagensysteme auf bahnförmige Materialien, z.B. Kunststofffolien oder -papiere, ein- oder beidseitig beschichtet und zu Haftklebebändern verarbeitet werden. Diese thermisch nachvernetzbaaren Haftklebebänder sind bei Raumtemperatur lagerstabil und können mit beliebigen Substraten verklebt und in der Klebung durch thermische Energiezufuhr gehärtet werden.

[0051] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der reaktiven Harzmischung, wobei das Verfahren die in Anspruch 14 angegebenen Schritte umfasst. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße reaktive Harzmischung in einer Konzentration von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% in Lösung gebracht und mittels eines Beschichtungsverfahrens so auf eine laufende Materialbahn aufgebracht und getrocknet, daß eine Beschichtung der Materialbahn mit der reaktiven Harzmischung mit einer Dicke zwischen 10 µm und 250 µm, bevorzugt 50 µm und 70 µm, entsteht.

[0052] Das Verfahren zur Herstellung der reaktiven Harzmischung umfaßt dabei folgende Schritte:

1. Lösen des Epoxy-Phenolharzes mit einem geeignetem Lösungsmittel und sukzessive Zugabe eines oder mehrerer Vernetzungshilfsmittel, wobei die Vernetzungshilfsmittel mindestens einen spezifischen Polymerisationskatalysator für Epoxide und mindestens ein spezifisches Vulkanisationshilfsmittel für Kautschuke enthalten und wobei, wobei keine Katalysatoren und Vernetzungshilfsmittel auf Aminbasis verwendet werden. Wahlweise können in diese Lösung auch anorganische Füllstoffe eingearbeitet werden.
2. Lösen eines Polymerisationskatalysators mit einem geeigneten Lösungsmittel in einem weiteren Gefäß.
3. Lösen des Acrylnitril-Butadien-Copolymers mit einem geeigneten Lösungsmittel in einem dritten Gefäß.
4. Zugabe der Lösungen aus Schritt 1 und Schritt 2 unter Rühren zu der Lösung aus Schritt 3, wobei eine einheitliche Klebstoffabmischung entsteht.
5. (optional) Beschichten der Klebstoffabmischung auf einen geeigneten Träger und Trocknung des reaktiven Klebfilms bei 60°C, wobei ein Klebeband hergestellt wird.

[0053] Die Dicke der Beschichtung kann in einem Bereich von 10 µm bis 250 µm eingestellt werden, wobei Trocknungstemperatur und Dauer an die jeweiligen Bedingungen angepaßt werden. Die Trocknungsdauer sollte dabei 15 min und die Trocknungstemperatur 75°C nicht überschreiten.

[0054] In weiteren Schritten kann der Träger mit der reaktiven Beschichtung in Bahnen geschnitten und/oder mit Chips laminiert werden. Das Laminieren der Chips erfolgt dabei mit einer Walzentemperatur von 90°C und einer Geschwindigkeit des Klebebandes, die einer Kontaktzeit der Walze mit dem Chip von 3 s entspricht.

[0055] In einem noch weiteren Schritt können die Chips durch Stanzen vereinzelt und in die Chipkarten implantiert werden, wobei die Chips bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 2 bar für 1,5 s eingepreßt werden. In Abhängigkeit des verwendeten Klebers und der Größe und Dicke des Chips können Einpresstemperatur und -druck in einem Bereich von 150°C bis 190°C und 1,2 bar bis 3,5 bar variieren. Durch die

getrennte Verarbeitung, d.h. separates Lösen des Epoxidklebharzes und seiner Aktivatoren, bzw. des Acrylnitril-Butadien-Copolymers und der Vulkanisationshilfsmittel, wird eine thermische Vernetzung bzw. Vulkanisation der Polymere in einem zu frühen Stadium und eine damit einhergehende höhere Viskosität, die eine Verarbeitung unmöglich macht, verhindert. Durch das separate Lösen wird eine feine Verteilung der Vulkanisationsbeschleuniger und -hilfsmittel im System ohne die Gefahr einer vorzeitigen Vulkanisation gewährleistet, was in der hochviskosen Kautschuklösung nicht gegeben wäre. Ferner wird der Vernetzungskatalysator in stark verdünnter Konzentration zugegeben, so daß auch das Epoxidharz, das in der Regel eine hohe Aktivierungstemperatur benötigt, nicht polymerisieren kann.

[0056] Die Topfzeit der nicht getrockneten Harzmischung beträgt mindestens einen Tag, bevorzugt mindestens 3 Tage, und besonders bevorzugt mindestens 7 Tage.

Die Harzmischung kann innerhalb dieser Zeit beschichtet, getrocknet und der getrocknete Klebfilm bei Raumtemperatur gelagert werden, wobei die Lagerzeit des getrockneten Klebfilms mindestens 6 Monate, bevorzugt mindestens 12 Monate, und besonders bevorzugt mindestens 18 Monate, beträgt.

[0057] Ein mit der erfindungsgemäßen Harzmischung hergestelltes Klebeband kann zur klebenden Ausrüstung von Chipmodulen verwendet werden, wobei das Klebeband bei Temperaturen kleiner oder gleich 100°C auf das Chipmodul laminiert wird. Weiterhin kann das klebend ausgerüstete Chipmodul bei Temperaturen größer oder gleich 150°C in eine Chip-Karte implantiert werden.

[0058] Die Erfindung wird nachfolgend durch folgendes Beispiel veranschaulicht:

Herstellung der Harzmischung:

[0059] Die Harzmischung wurde nach oben beschriebenen Verfahren mit den in Tabelle I gegebenen Mengen hergestellt.

Tab. I:

Verbindung	Menge [g]
Bisphenol A Epoxidharz (Epoxidequivalent 500-525 g/eq; Erweichungspunkt 77°C - 82°C)	100
Ethylacetat	100
2-Mercaptobenzothiazol	3
Zinkdialkyldithiophosphat (gebunden auf Kieselsäure)	3
Kieselsäure (anorganisches Füllmittel, oberflächenbehandelt)	7,5
löslicher Schwefel (gebunden an Kautschuk)	2
ZnO	12
Zinktrifluormethansulfonat (25 %-ige Lösung)	4
Methylethylketon	302
Acrylnitril-Butadien-Copolymer (~35 Gew.-% Acrylnitril)	150
Methylethylketon	617

Herstellung des Klebebandes und der klebend ausgerüsteten Chips:

[0060] Die so hergestellte reaktive Harzmischung wurde mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 2 m/min auf ein silikonisiertes Langfaserpapier beschichtet und 10 Minuten bei 60°C getrocknet, so daß ein Klebstofffilm mit einer Schichtdicke von ca. 60 µm entstand.

[0061] Der beschichtete Klebstofffilm wurde in Streifen geschnitten und die Streifen anschließend bei einer Walzentemperatur von 90°C mit einer Geschwindigkeit, die einer Kontaktzeit von 3 s entspricht, mit Chipmodulen laminiert.

[0062] Weitere Proben des Klebstofffilms wurden Lagerversuchen von je 20 Tagen bei verschiedenen Temperaturen (7°C, Raumtemperatur, 50°C) unterzogen, wobei eine signifikante Veränderung der Klebkraft nicht festgestellt werden konnte. Die so ausgerüsteten Chipmodule wurden durch Stanzen vereinzelt und nach Entfernen des Silikonpapiers in vorbereitete Chipkarten aus Polycarbonat (PC), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyester-Glycol-Copolymer (PETG) mit einem Implantiergerät der Fa. Ruhlamat bei 180°C für 1,5 s und 2 bar Druck gepreßt. Anschließend wurde der Vorgang nochmals mit einem kalten Stempel wiederholt.

[0063] Die in den Versuchen gefertigten Chipkarten wurden anschließend Tests nach DIN ISO 7816/1 und DIN ISO 10373 unterzogen und die Ausstoßfestigkeit des Chips nach mehr als 5000 Biegungen oder mehr als 5000 Torsionen bestimmt. Nach den Marktanforderungen sollte die Ausstoßfestigkeit größer als 100 N sein.

[0064] Dazu wurden die gefertigten Chipkarten 24 h bei Normklima (23 °C, 55 % r.h.) gelagert und nach der Lagerung entweder in ein Biegetest- oder in ein Torsionstestgerät der Fa. Ruhlamat eingespannt und jeweils 5000 Zyklen beansprucht. Anschließend wurden die Chipkarten aus dem Biegetest und dem Torsionstest und eine unbeanspruchte Chipkarte auf der Rückseite des Chipmoduls tiefenkontrolliert aufgebohrt (ohne Beschädigung des Chipmoduls). Durch die so entstandene Öffnung wurde ein in einem Spannungs-Dehnungsgerät befestigter Bolzen in die in einer festen Aufnahme eingespannten Chipkarten mit definierter Vorschubgeschwindigkeit von 100 mm/min gepreßt und die Kraft bis zum Ausbrechen des Chipmoduls wurde aufgezeichnet.

[0065] In Tabelle 2 werden die gemessenen Ausstoßkräfte dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse

Belastung	Kontrolle	nach Biegetest	nach Torsionstest
Material	[N]	[N]	[N]
PC	123,5	101,5	102,8
PVC	148,0	109,3	108,0
PETG	108,4	103,2	126,3

[0066] Die Ergebnisse zeigen, daß alle Ausstoßkräfte über 100 N liegen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die reaktive Harzmischung für dauerhafte, strukturelle Verklebungen von Chips sowohl auf PC, PVC und PETG geeignet ist.

[0067] Ferner zeigt ein Vergleich mit einem im Markt befindlichen Produkt, daß die mit der erfindungsgemäßen Harzmischung hergestellten Klebebänder eine deutlich geringe Geruchsbelastung nach der VDA 270 aufweisen (s. Tabelle 3). Unter anderem durch den Verzicht auf aminbasierte Katalysatoren konnten die störenden und schädlichen Emissionen gesenkt werden.

Tabelle 3: Ergebnisse nach VDA 270

Probe	Vergleichsprodukt HAF 8410	Klebeband nach Beispiel 1
Bewertungsnote a (24 h Raumtemperatur)	3,5	1,5
Bewertungsnote b (24 h bei 40°C)	4,0	1,5
Bewertungsnote c (2 h bei 80 °C)	5,5	3,5

[0068] Bewertungsskala:

- 1 = nicht wahrnehmbar; 2 = wahrnehmbar, nicht störend;
 3 = deutlich wahrnehmbar; 4 = störend; 5 = stark störend;
 6 = unerträglich

[0069] Lagerversuche mit den beschichteten Klebebändern zeigten, daß diese bei Raumtemperatur mindestens 12 Monate lagerfähig sind.

Patentansprüche

1. Reaktive Harzmischung zur Verklebung von Chipmodulen auf Kartensystemen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harzmischung
 - 25 - 70 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Harzmischung, eines Acrylnitril-Butadien-Copolymers, das keine freien Carboxylgruppen aufweist, mit einem Gehalt an Acrylnitril von 15 - 50 Gew.-%,
 - 25 - 70 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Harzmischung, eines Epoxidharzes, sowie
 - 3 - 15 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Harzmischung, eines oder mehrere aminfreie Vernetzungshilfsmittel enthält,
 wobei die Vernetzungshilfsmittel mindestens einen spezifischen Polymerisationskatalysator für Epoxide und mindestens ein spezifisches Vulkanisationshilfsmittel für Kautschuke enthalten, und wobei keine Katalysatoren und Vernetzungshilfsmittel auf Aminbasis verwendet werden, und dass die verwendeten Acrylnitril-Butadien-Copolymere keine freien Carboxylgruppen aufweisen und dass der reaktiven Harzmischung Lösungsmittel beigemischt sind.
2. Reaktive Harzmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Epoxidharz ausgewählt ist aus der Gruppe der methylenverbrückten aromatischen Epoxidharze und Bisphenolepoxidharze, insbesondere der alkylierten methylenverbrückten aromatischen Epoxidharze.
3. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Epoxidharz ein Epoxidharz mit einem Polymerbackbone auf Basis alkylierter und/oder unsubstituierter methylenverbrückter Phenole ist.
4. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis von Acrylnitril-Butadien-Copolymer zu Epoxidharz zwischen 2:1 und 1:3 beträgt, bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.
5. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt von Acrylnitril im Acrylnitril-Butadien-Copolymer von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 30 Gew.-% bis 40 Gew.-%, beträgt.
6. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erfindungsgemäße Harzmischung zwei bis sieben, bevorzugt drei bis sechs und besonders bevorzugt fünf Vernetzungshilfsmittel enthält.
7. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vernetzungshilfsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe der Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsaktivatoren, Polymerisationskatalysatoren und Schwefel.
8. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vernetzungshilfsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe der Xanthogenate, Benzothiazole, Metalloxide, Metallsulfide Trifluormethansulfonate, Trifluormethansulfonsäure und Metallalkylthiophosphate sowie Schwefel.
9. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 2-Mercaptobenzothiazol, Zinktrifluormethansulfonat, Zinkdialkyldithiophosphat, Zinkoxid und löslichen Schwefel als Vernetzungshilfsmittel enthält.
10. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gesamtgehalt an Vernetzungshilfsmittel, bezogen auf das Trockengewicht der Harzmischung, von 5 Gew.-% bis 12 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 6 Gew.-% bis 10 Gew.-%, beträgt.

11. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von Vulkanisationshilfsmittel zu Katalysator zur Vernetzung des Epoxidharzes von 20:1 bis 1:20, bevorzugt von 10:1 bis 1:10, weiter bevorzugt von 5:1 bis 1:5, stärker bevorzugt von 5:1 bis 1:2, und besonders bevorzugt etwa 1,5 : 1, beträgt.

12. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Klebharz anorganische Füllstoffe enthält.

13. Reaktive Harzmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der anorganische Füllstoff eine Kieselsäure oder eine oberflächenmodifizierte Kieselsäure ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer reaktiven Harzmischung, gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die folgenden Schritte umfaßt:

1. Lösen eines Epoxy-Phenolharzes mit einem geeigneten Lösungsmittel und sukzessive Zugabe eines oder mehrerer Vernetzungshilfsmittel, wobei die Vernetzungshilfsmittel mindestens einen spezifischen Polymerisationskatalysator für Epoxide und mindestens ein spezifisches Vulkanisationshilfsmittel für Kautschuke enthalten und wobei keine Katalysatoren und Vernetzungshilfsmittel auf Aminbasis verwendet werden;
2. Lösen eines Polymerisationskatalysators mit einem geeigneten Lösungsmittel in einem weiteren Gefäß,
3. Lösen des Acrylnitril-Butadien-Copolymers mit einem geeignetem Lösungsmittel in einem dritten Gefäß, und
4. Zugabe der Lösungen aus Schritt 1 und Schritt 2 unter Rühren zu der Lösung aus Schritt 3, wobei eine einheitliche Klebstoffabmischung entsteht.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harzmischung in einem weiteren Schritt auf einen geeigneten Träger beschichtet und der reaktive Klebfilm getrocknet wird, wobei ein Klebeband hergestellt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harzmischung in einer Konzentration von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% in Lösung gebracht und mittels eines Beschichtungsverfahrens so auf eine laufende Materialbahn aufgebracht und getrocknet wird, daß eine Materialbahn der reaktiven Harzmischung mit einer Dicke zwischen 10 µm und 250 µm entsteht.

Es folgen keine Zeichnungen