

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Dezember 2020 (17.12.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/249740 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 7/10 (2018.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 7/30 (2018.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/066318

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2020 (12.06.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 004 057.0
11. Juni 2019 (11.06.2019) DE

(71) Anmelder: LOHMANN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Ir-
licher Straße 55, 56567 Neuwied (DE).

(72) Erfinder: FRIEDLAND, Ruben; Aktienhof 6, 56626 An-
dernach (DE).

(74) Anwalt: OKOAMPAH, René; df-mp Dörries Frank-Mol-
nia & Pohlman, Patentanwälte Rechtsanwälte, PartG mbB,
Theatinerstraße 16, 80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: COMPRESSIBLE PRESSURE-SENSITIVE STRUCTURAL ADHESIVE FILM BASED ON A LATENT-REACTIVE
COMPOSITION

(54) Bezeichnung: KOMPRIMIERBARER HAFTKLEBRIGER STRUKTURELLER KLEBEFILM AUF BASIS EINER LATENT
REAKTIVEN ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a pressure-sensitive structural adhesive film based on an epoxy resin composition,
wherein the epoxy resin composition comprises a latent-reactive, thermally activatable curing agent for producing a structural compos-
ite after thermal curing and additionally a curing agent that crosslinks at room temperature, wherein the not-cured adhesive film is
compressible and therefore allows for tolerance compensation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen haftklebrigen strukturellen Klebefilm auf Basis einer Epoxidharz-
zusammensetzung wobei die Epoxidharzzusammensetzung einen latent reaktiven, thermisch aktivierbaren Härter zur Erzeugung eines
strukturellen Verbundes nach der thermischen Aushärtung und zusätzlich einen bei Raumtemperatur vernetzenden Härter umfasst, wo-
bei der unausgehärtete Klebefilm kompressibel ist und somit einen Toleranzausgleich ermöglicht.



WO 2020/249740 A1

Komprimierbarer haftklebriger struktureller Klebefilm auf Basis einer latent reaktiven Zusammensetzung

5

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft einen komprimierbaren haftklebrigen strukturellen Klebefilm auf Basis einer latent reaktiven Zusammensetzung, welcher mittels Wärme aktiviert und vernetzt wird und im unausgehärteten Zustand bei Raumtemperatur haftklebend ist.

10

Stand der Technik

Die in den nachfolgenden Ausführungen verwendeten Begriffe sind wie folgt zu verstehen:

Unter „latent reaktivem Klebefilm“ wird ein Klebefilm verstanden, bei welchem die Aushärtung durch die Zuführung von Wärme erfolgt. Der Härter liegt im Klebefilm vor, wird jedoch erst mit steigender Temperatur bzw. nach Erreichen einer bestimmten Temperatur reaktiv.

15

Mit „klebender Film“ oder „Klebefilm“ ist im Folgenden jede Form von flächigen klebenden Systemen gemeint, also nicht nur Klebefilme, sondern auch Klebebänder, Klebefolien, Klebestreifen, Klebeplatten oder klebende Stanzteile. Des Weiteren umfasst der Ausdruck „Klebeband“ oder „Klebefilm“ auch sogenannte „Transferfilme“, das heißt trägerlose Klebebänder.

20

Als „haftklebend“, „haftklebrig“ bzw. als „Haft“-klebmassen werden Klebmassen oder Klebefilme bezeichnet, welche in der Lage sind, zwei Fügepartner nur durch das Aufbringen von Druck miteinander zu verbinden. Insbesondere kann unter relativ schwachem Anpressdruck eine dauerhafte Verbindung mit dem Fügepartner realisiert werden. Die Verbindung ist reversibel, das heißt sie kann ohne Zerstörung der Fügepartner wieder gelöst werden.

25

Mit „komprimierbar“ ist im Folgenden ein Klebefilm oder klebender Film gemeint, welcher vor der finalen thermischen Vernetzung einer Druckverformung unterzogen werden kann und nach Entlastung wieder die Ausgangsdicke erreicht.

„Strukturelle bzw. semi-strukturelle“ Klebeverbindungen bezeichnen Verbindungen, welche eine Verbundfestigkeit von > 2 MPa auf gängigen Substraten (z.B. Aluminium, Stahl, GFK, CFK) aufweisen.

Unter „Raumtemperatur“ wird eine Temperatur von 23 ± 2 °C verstanden.

5 Zum strukturellen und semi-strukturellen Kleben von Bauteilen (beispielsweise im automobilen Rohbau) werden zu einem großen Prozentsatz Epoxidharzklebstoffe auf Basis von Flüssigklebstoffen eingesetzt. Diese werden über komplex gesteuerte dynamische oder statische Dosieranlagen appliziert. Die Flüssigklebstoffe weisen den Nachteil auf, dass sie über keine Anfangsfestigkeit (auch als initiale Verklebungsfestigkeit bezeichnet) verfügen, so dass die zu fügenden Bauteile während der Aushärtung mechanisch in Position gehalten werden müssen. Dies wird z.B. durch
10 Schweißpunkte oder Klemmen gelöst.

Haftklebrige Klebebänder halten nach dem Stand der Technik die Bauteile unmittelbar nach dem Fügen in Position und überwinden somit den oben aufgeführten Nachteil der Flüssigklebstoffe. Sie sind reversibel, d.h. eine mehrmalige Repositionierung ist noch möglich. Spezielle Formen dieser
15 Klebebänder können anschließend einem Aushärtprozess unterzogen werden, in welchem sie ihre finale Performance in Bezug auf Festigkeit und Beständigkeit aufbauen. Die Aushärtung wird über UV-Licht, erhöhte Temperaturen oder Feuchtigkeit gestartet. Die Aushärtung ist irreversibel, sodass eine Repositionierung anschließend nicht mehr möglich ist.

WO 2015/011686 A1 beschreibt ein Klebeband, welches auf beöhlten Oberflächen eingesetzt werden kann. Jedoch weist dieses thermisch vernetzende System keine haftklebenden Eigenschaften bei Raumtemperatur auf, sodass bis zur vollständigen Aushärtung des Klebefilms die Bauteile mechanisch fixiert werden müssen.
20

Weiterhin sind haftklebrige Klebefilme auf Epoxidharzbasis Stand der Technik, z.B. beim Kleben von Spiegelfüßen an Windschutzscheiben, wie in US 5,587,236 A gezeigt. Dieses System ist jedoch nicht zum Verkleben auf beöhlten Oberflächen geeignet.
25

Ebenfalls bekannt sind Systeme mit thermoplastischen Filmbildnern zur Erzeugung eines bei Raumtemperatur haftklebrigen Klebefilms auf Epoxidharzbasis, beschrieben z.B. in WO 2017/109011 A1. Nachteilig bei dieser Art der Klebefilme ist die herstellungsbedingte Einschränkung der Schichtdicken.

Zusätzlich wird in der bisher noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung PCT/EP2018/057550 ein haftklebriger Klebefilm auf Epoxidharzbasis beschrieben, welcher für das Verkleben beölter Oberflächen geeignet ist und gleichzeitig in Dicken von 1 µm und 3000 µm vorliegen kann.

Bei keinem der genannten Klebefilme ist ein Toleranzausgleich der zu fügenden Fügepartner im gleichen Maß wie mit den Flüssigklebstoffen möglich. Da jedoch bei Realbauteilen immer fertigungsbedingte Toleranzen vorliegen, ist diese Eigenschaft essentiell.

WO 2014/071334 A1 beschreibt einen Klebefilm auf Epoxidharzbasis, enthaltend Kern-Mantel Kautschukteilchen sowie thermisch expandierbare Mikropartikel, welcher während der Aushärtung unter dem Einfluss der Härtungstemperatur expandiert. Nachteilig hierbei ist, dass vor der Aushärtung aufgrund der Fügeteiltoleranzen die Fügeteile nicht optimal benetzt sind und dies erst bei der Expansion während der Aushärtung geschieht. Hierbei ist jedoch der Aufbau Adhäsion zum Fügepartner aufgrund der fortschreitenden Vernetzung nicht mehr sichergestellt, sodass es häufig zu fehlender Adhäsion am zweiten Fügeteil kommt.

Darstellung der Erfindung

Ausgehend von dem bekannten Stand der Technik, ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen verbesserten haftklebenden Klebefilm zur Verfügung zu stellen, welcher bei Raumtemperatur haftklebrig ist, auf beölten Oberflächen eingesetzt werden kann, im unausgehärteten Zustand zum Ausgleich von Fügeteiltoleranzen komprimierbar ist und nach der Aushärtung hohe Festigkeiten (z.B. im Zugscherversuch nach DIN EN 1465 auf Stahl von > 10 MPa), sowie eine hohe Beständigkeit gegen Umgebungseinflüsse aufweist.

Eine weitere Aufgabe ist es, einen haftklebenden Klebefilm bereitzustellen, welcher ohne den Einsatz von Filmbildnern und Lösemitteln hergestellt werden kann.

Die Aufgaben werden durch einen haftklebrigen, strukturellen Klebefilm mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Entsprechend wird ein haftklebriger, struktureller Klebefilm auf Basis einer Epoxidharzzusammensetzung angegeben, wobei die Epoxidharzzusammensetzung einen latent reaktiven, thermisch aktivierbaren Härter zur Erzeugung eines strukturellen Verbundes nach der thermischen Aushärtung umfasst. Erfindungsgemäß umfasst die Epoxidharzzusammensetzung zusätzlich einen bei

Raumtemperatur vernetzenden Härter, wobei der unausgehärtete Klebefilm kompressibel ist und somit einen Toleranzausgleich ermöglicht.

Durch den Einsatz mindestens eines bei Raumtemperatur vernetzenden Härters kann die Herstellung eines Prepolymers oder in diesem Fall eines haftklebrigen flächigen Gebildes in Form eines Klebefilms unabhängig von der Schichtdicke ohne Einsatz eines Filmbildners oder dergleichen realisiert werden. Ferner kann auf Acrylate und Hotmelts verzichtet werden. Darüber hinaus weist der vorliegende Klebefilm ein thermisches Nachvernetzungspotential auf.

Somit kann die Herstellung eines Klebefilms durch die teilweise Vernetzung der Epoxidgruppen mittels des bei Raumtemperatur vernetzenden Härters erzielt werden. Insbesondere erfolgt die Herstellung des Klebefilms und damit einhergehende Erhöhung der Viskosität und das Gelieren des Polymers nicht durch Trocknung oder UV-Polymerisierung von Acrylatgruppen, sondern durch die Vorvernetzung der Epoxidharze und die Erzeugung des Prepolymers aus denselben. Diese Teilreaktion läuft analog zur Vernetzungsreaktion eines zweikomponentigen Flüssigklebstoffes auf Epoxidharzbasis ab, wird jedoch im Unterschied zu diesem durch die unterstöchiometrische Zugabe des bei Raumtemperatur vernetzenden Härters nicht abgeschlossen. So liegt weiterhin ein Reaktionspotential vor, welches in der Endanwendung zum Aufbau einer Verbundfestigkeit nach der thermischen Aushärtung genutzt werden kann.

Durch den weiteren Einsatz von entsprechenden Zusatzstoffen, welche zu einer Expansion während der Herstellung des Klebefilms durch die teilweise Vernetzung der Epoxidgruppen führt, entsteht ein vor der finalen thermischen Vernetzung komprimierbarer Klebefilm.

Somit kann der fertige Klebefilm vor der Aushärtung auf Bauteilen mit fertigungsbedingten Toleranzen aufgetragen werden und gleicht diese Toleranzen durch die Fähigkeit zur Komprimierung analog zu einem Schaum aus. Aus diesem Grund kann eine vollflächige Benetzung von Realbauteilen vor der Aushärtung sichergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Epoxidharzzusammensetzung 30 bis 95 Gew.-% mindestens einer Epoxid-Komponente; 0,1 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermisch aktivierbaren Härters; 0,1 bis 90 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur vernetzenden Härters; 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Beschleunigers; 0,1 bis 70 Gew.-% mindestens eines für die Expansion des Prepolymers zuständigen Zusatzstoffes; 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffes, wobei sich die Gew.-% der Komponenten zu 100 % ergänzen.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform umfasst der bei Raumtemperatur vernetzende Härter mindestens ein Amin, Amid und/oder Thiol. Hier können z.B. primäre oder sekundäre Amine, aliphatische Amine, aromatische Amine, Polyamide, Amidoamine, Jeffamine, Polythiole oder Mischungen von diesen zum Einsatz kommen. In Abhängigkeit des verwendeten bei Raumtemperatur vernetzenden Härters können auch weitere Eigenschaften des Klebefilms, wie zum Beispiel dessen Zugfestigkeit beeinflusst werden.

Ein Härter auf Basis von Amin, Amid und/oder Thiol ermöglicht die Bereitstellung eines flexiblen und im nicht-ausgehärteten Zustand haftklebrigen, flächigen Gebildes, welches einfach zu handhaben ist und durch seine Haftklebrigkeit ein Verrutschen der Bauteile nach dem Kleben bis zum finalen Aushärten verhindert.

In einer weiteren bevorzugten Anwendung hat der für die Expansion zuständige Zusatzstoff eine Aktivierungstemperatur zwischen 30 °C und 150 °C und einen maximalen Expansionsgrad zwischen 40 °C und 150 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 °C und 130 °C.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der unausgehärtete Klebefilm in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration und der Expansion eine Kompression zwischen 5 und 80 % auf.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform weist der Klebefilm während der Aushärtung eine zusätzliche Expansion auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist ein haftklebriger Klebefilm im unausgehärteten Zustand eine Klebkraft von mindestens 0,2 N/mm auf. Die Klebkraft wird hierbei auf Stahl in Anlehnung an DIN EN 1939:1996 bei 23 °C ± 2 °C und 50 % ± 5 % relativer Luftfeuchte bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min und einem Abzugswinkel von 180° bestimmt. Im Rahmen der Prüfung wird als Verstärkungsfolie eine geätzte PET-Folie mit einer Dicke von 50 µm verwendet. Die Klebung eines 25 mm breiten Messstreifens auf dem Stahlsubstrat wird dabei mittels einer Anrollwalze mit 5 kg bei einer Temperatur von 23 °C ± 2 °C vorgenommen. Der Klebefilm wird 10 Minuten nach der Applikation mit 300 mm/min abgezogen. Der Messwert (in N/mm) ergibt sich als Mittelwert aus fünf Einzelmessungen.

Haftklebmassen wirken bei Raumtemperatur permanent haftklebrig, weisen also eine hinreichend geringe Viskosität und eine hohe Anfangsklebrigkeit auf, so dass sie die Oberfläche des jeweiligen Klebegrunds bereits bei geringem Andruck benetzen. Die Verklebbarkeit der Klebmassen beruht auf ihren adhäsiven Eigenschaften und die Wiederablösbarkeit auf ihren kohäsiven Eigenschaften.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform weist der komprimierbare haftklebrige strukturelle Klebefilm mindestens einen Träger auf. Ist ein Trägermaterial vorhanden, kann dieses ein- oder vorzugsweise beidseitig mit einer (Haft-)Klebmasse versehen sein, die die lösemittel- und filmbildnerfreie komprimierbare Zusammensetzung enthält oder daraus besteht. Das Trägermaterial umfasst alle flächigen Gebilde wie beispielsweise Folien, Schäume, Gewebe, Gelege, Vliese und Papiere oder auch Kombinationen daraus. Dabei sind für verschiedene Anwendungen unterschiedliche Träger mit den Klebmassen kombinierbar.

In einer weiter bevorzugten Weiterbildung ist der komprimierbare haftklebrige strukturelle Klebefilm trägerlos und somit geeignet, einen Transferfilm zu bilden.

Bei einem Transferfilm oder Transferklebeband ist die Klebmasse, die im Endzustand dem fertigen Klebefilm entspricht, vor der Applikation auf einem flexiblen Liner oder zwischen zwei flexiblen Linern aufgebracht. Die Liner sind mit einer Trennschicht versehen und/oder weisen anti-adhäsive Eigenschaften auf.

Beim Einsatz zweier Liner wird zur Applikation des Klebefilms zunächst ein Liner entfernt und der Klebefilm mit der jetzt frei liegenden Klebefläche auf einem ersten Fügeteil appliziert. Anschließend wird dann der zweite Liner entfernt und die nun freiliegende Klebstoffoberfläche mit dem zweiten Fügeteil verbunden. Die Klebmasse kann so direkt zur Verbindung zweier Oberflächen verwendet werden.

Mit einem solchen haftklebrigen, trägerlosen Transferklebefilm wird eine in Bezug auf Positionierung und Dosierung sehr genaue Klebung ermöglicht.

Es sind auch Klebefilme oder Klebebänder möglich, bei denen nicht mit zwei Linern gearbeitet wird, sondern nur mit einem einzigen doppelseitig abweisenden Liner. Hierbei wird eine erste Seite des Klebefilms mit der einen Seite des doppelseitig trennend ausgerüsteten Liners abgedeckt und eine zweite Seite des Klebefilms bei dessen Aufwicklung auf eine Rolle oder eine Spule anschließend mit der Rückseite des doppelseitig trennend ausgerüsteten Liners.

In einer bevorzugten Weiterbildung beträgt die Dicke der latent reaktiven Haftklebmasse, sowohl in Form eines Transferklebefilmes als auch beschichtet auf einem flächigen Gebilde, zwischen 1 μm und 3000 μm , weiter bevorzugt zwischen 10 μm und 2000 μm und besonders bevorzugt zwischen 50 μm und 1000 μm .

Schichtdicken zwischen 300 µm und 1000 µm sind bestens geeignet zur Überbrückung von Toleranzen bei den zu verklebenden Fügeteilen und werden daher zum Beispiel gerne im automobilen Rohbau eingesetzt. In Kombination mit den kompressiblen Eigenschaften des Klebfilmes können fertigungsbedingte Toleranzen noch besser überbrückt und ausgeglichen werden.

- 5 Schichtdicken zwischen 1 µm und 50 µm führen zu einer verringerten Haftung auf den Fügeteilen, reduzieren jedoch gleichzeitig den Materialeinsatz.

Epoxid-Komponente

Die latent reaktive Zusammensetzung enthält mindestens eine Epoxid-Komponente A. Als Epoxid-Komponente kann grundsätzlich jedes Epoxidharz oder jedes epoxidhaltige Material eingesetzt
 10 werden, welches dem Fachmann zum Einsatz in Klebstoffen und Klebebändern bekannt ist. Hierbei handelt es sich um beliebige organische Verbindungen mit mindestens einem Oxiranring, die durch eine Ringöffnungsreaktion polymerisierbar sind. Solche Materialien umfassen sowohl monomere als auch polymere Epoxide und können aliphatisch, cycloaliphatisch und aromatisch vorliegen. Die als Epoxide bezeichneten Materialien weisen im allgemeinen im Durchschnitt wenigstens zwei
 15 Epoxidgruppen pro Molekül, vorzugsweise mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül auf. Entscheidend für die spätere stöchiometrische Vernetzung der Epoxidgruppen mit dem jeweiligen Vernetzer ist das Epoxidäquivalentgewicht (EEW, Epoxy-Equivalent-Weight). Das EEW gibt die Masse in [g] an Epoxidharz an, die ein Äquivalent [Eq] Epoxidfunktionen besitzt. Berechnet wird dieses nach folgender Formel:

$$20 \quad EEW \left[\frac{g}{Eq} \right] = \frac{M_{Epoxy} \left[\frac{g}{mol} \right]}{f_{Epoxy} \left[\frac{Eq}{mol} \right]}$$

mit M_{Epoxy} als Molmasse des Epoxidharzes

f_{Epoxy} als Funktionalität des Epoxids

Die polymeren Epoxide umfassen lineare Polymere mit endständigen Epoxidgruppen, Polymere mit Gerüstoxiraneinheiten und Polymere mit Epoxidseitengruppen. Nützliche Epoxide dieser Art sind
 25 in US 3,117,099 A detailliert beschrieben.

Weitere epoxidhaltige Materialien umfassen Glycidylethermonomere. Diese sind ausführlich in US 3,018,262 A beschrieben.

Es kann eine sehr große Vielzahl an im Handel verfügbaren epoxidhaltigen Materialien und Epoxidharzen eingesetzt werden. Als besonders geeignet werden gut verfügbare Epoxide eingestuft, wie Octadecylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Glycidol, Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A (z. B. jene, die unter den Handelsbezeichnungen EPON 828, EPON 1004 und EPON 1001F von Shell Chemical Co. und DER-332 und DER-334 von Dow Chemical Co. erhältlich sind), Diglycidylether von Bisphenol F (z. B. ARALDITE GY281 von Ciba-Geigy), Vinylcyclohexendioxid wie ERL 4206 von Union Carbide Corp., 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexencarboxylat (z. B. ERL-4221 von Union Carbide Corp.), 2-(3, 4-Epo-xy-cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-metadioxan (z. B. ERL-4234 von Union Carbide Corp.), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat (z. B. ERL-4299 von Union Carbide Corp.), Dipentendioxid (z. B. ERL-4269 von Union Carbide Corp.), epoxidiertes Polybutadien (z. B. OXIRON 2001 von FMC Corp.), silikon-harzhaltige Epoxidfunktionalität, Epoxysilane (z. B. beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan und gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, im Handel erhältlich von Union Carbide), feuerhemmende Epoxidharze (z. B. DER-542, ein bromiertes bisphenolartiges Epoxidharz, erhältlich von Dow Chemical Co.), 1,4-Butandioldiglycidylether (z. B. ARALDITE RD-2 von Ciba-Geigy), hydrierte, auf Bisphenol A-Epichlorhydrin basierende Epoxidharze (z. B. EPONEX 1510 von Shell Chemical Co.) und Polyglycidylether von Phenolformaldehyd-Novolak (z.B. DEN-431 und DEN-438 von Dow Chemical Co.).

In einer weiter bevorzugten Ausgestaltung umfasst der haftklebrige, strukturelle Klebefilm bezogen auf die Epoxid-Komponente A mindestens 10 Gew.-% von bei 25 °C flüssigen Epoxidharzen. Der Anteil der flüssigen Epoxidharze an der Epoxid-Komponente A liegt insbesondere bei 10 Gew.-% bis 100 Gew.-%, weiter bevorzugt bei 20 Gew.-% bis 95 Gew.-%. Es kann ein flüssiges Epoxidharz oder auch eine Mischung verschiedener Harze eingesetzt werden.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform umfasst die latent reaktive Zusammensetzung in Bezug auf das Epoxidäquivalentgewicht aller eingesetzten Epoxidharze oder epoxidhaltigen Materialien 1 bis 50 % des bei Raumtemperatur vernetzenden Härter.

Thermisch aktivierbare Härter

Als thermisch aktivierbare Härter B kommen sämtliche bekannte Härter für Epoxidharzklebstoffe in Betracht, beispielsweise Dicyandiamid sowie Anhydride und Mischungen von diesen.

30 Raumtemperatur vernetzende Härter

Als bei Raumtemperatur vernetzende Härter C kommen sämtliche bekannte Härter für Epoxidharzklebstoffe in Betracht, beispielsweise primäre oder sekundäre Amine, aliphatische Amine, aromatische Amine, Polyamide, Amidoamine, Jeffamine, Phenalkamine, Phenalkamide, Polythiole oder Mischungen von diesen. Eine Auswahl von Vernetzern wird beispielsweise im Fachbuch „Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen“ von Bodo Müller und Walter Rath (Müller & Rath, 2009) aufgeführt. Als Raumtemperatur wird eine Temperatur von $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ definiert.

Beschleuniger

Als Beschleuniger D kommen sämtliche bekannte Beschleuniger für Epoxidharzklebstoffe und Klebebänder auf Epoxidharzbasis in Betracht, beispielsweise Imidazole, Harnstoff-Derivate (z.B. Monuron, Diuron, Fenuron), tertiäre Amine oder Mischungen von diesen. Eine Auswahl an Beschleunigern wird beispielsweise im Fachbuch „Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen“ von Bodo Müller und Walter Rath (Müller & Rath, 2009) aufgeführt.

Zusatzstoffe

Als Zusatzstoffe E kommen sämtliche bekannte Zusatzstoffe für Klebebänder und Haftklebmassen in Betracht, wie beispielsweise Klebharze, sogenannte Tackifier, Polymere, Rheologiemodifikatoren, Schäumungsmittel, Expandiermittel, Füllstoffe, Adhäsionsvermittler, Polyole, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Schlagzähmodifikatoren, Phenoxyharze oder Mischungen von diesen. Des Weiteren können alle Zusatzstoffe eingesetzt werden, welche bereits in WO2017/174303 A1 aufgeführt sind.

Allgemein können die hierin beschriebenen epoxidharzbasierten Klebfilme nach den drei nachfolgenden Verfahren hergestellt werden:

- a) Lösen der Epoxidharze, der Vernetzer, geeigneter Filmbildner und eventueller Zuschlagsstoffe in Wasser oder Lösemittel. Anschließend Beschichten dieser Mischung und Erzeugung eines bahnförmigen Klebefilms durch Trocknen der Klebstoffmasse.
- b) Aufschmelzen der Epoxidharze, der Vernetzer, geeigneter Filmbildner und eventueller Zuschlagsstoffe und Vermischen der Einzelkomponenten. Anschließend erfolgt die Beschichtung der erwärmten Masse und durch Abkühlen auf Raumtemperatur entsteht der bahnförmige Klebefilm.

c) Mischen der Epoxidharze, der Vernetzer und eventueller Zuschlagsstoffe in Acrylatmonomeren, welche mit Photoinitiatoren versetzt sind. Die Erzeugung des Klebefilms erfolgt durch die Beschichtung und die Polymerisation des Acrylats.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele

5 Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele beschrieben.

Verwendete Rohstoffe:

Markenname:	Beschreibung:
D.E.R. 671	Festes Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A-diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 475-550 g/eq, einer Erweichungstemperatur von 75-85 °C und einem Epoxidgruppengehalt von 1820-2110 mmol/kg der Firma DOW Chemical Co.
D.E.R. 331	Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A-diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 182-192 g/eq der Firma DOW Chemical Co.
D.E.R. 736	Epoxidharz auf Basis von Propylenglycol-diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175-205 g/eq der Firma DOW Chemical Co.
Struktol Polydis 3695	Nitrilkautschukmodifiziertes Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A-diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 195 g/eq der Firma Schill + Seilacher „Struktol“.
Struktol Polydis 3614	Nitrilkautschukmodifiziertes Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A-diglycidylether mit einem Elastomergehalt von 40 % und einem Epoxidäquivalentgewicht von 330 g/eq der Firma Schill + Seilacher „Struktol“.
Flexibilizer DY 965 CH	Phenolterminiertes Polyurethanaddukt mit einer Viskosität bei 40 °C von 440-1280 Pa·s der Firma Huntsman.
HyPox RA 1340	Nitrilkautschukmodifiziertes Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A-diglycidylether mit einem Elastomergehalt von 40 % und einem Epoxidäquivalentgewicht von 350 g/eq der Firma CVC Thermostat Specialties, Inc..
Dyhard 100 S	Latenter Härter für heißhärtende Epoxidharzformulierungen auf Basis von Dicyandiamid mit einem Aminäquivalentgewicht von 12-14 g/eq der Firma AlzChem Group AG.
Ancamine 2719	Aliphatisches Polyamin für raumtemperaturhärtende Epoxidharzformulierungen mit einem Aminäquivalentgewicht von 75 g/eq der Firma EVONIK Industries.
Ancamine 2609	Aliphatisches Polyamin für raumtemperaturhärtende Epoxidharzformulierungen mit einem Aminäquivalentgewicht von 75 g/eq der Firma EVONIK Industries.
Dyhard UR 500	Difunktionaler, latenter, mikronisierter Uronbeschleuniger basierend auf substituiertem Harnstoff der Firma AlzChem Group AG, eingesetzt bevorzugt als latenter Beschleuniger mit latenten Härtern für heißhärtende Epoxidharzformulierungen.
Aerosil R202	Pyrogene Kieselsäure der Firma EVONIK Industries.

Microsphere F-35D Microsphere F-36D	Thermoexpandierbarer Füllstoff der Firma MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU Co., Ltd.
Expancel 920 DU 40	Thermoexpandierbarer Füllstoff der Firma Nouryon Akzo Nobel Chemicals GmbH

Herstellung der Haftklebmassen

Zur Herstellung der jeweiligen Haftklebmassen werden die jeweiligen Festharze auf Epoxidharzbasis in den vorgelegten Flüssigharzen auf Epoxidharzbasis unter Rühren bei 23 °C gelöst. Der thermisch expandierbare Füllstoff wird in die homogene Masse eingebracht. Dann erfolgt optional die Zugabe der modifizierten Epoxidharze und des Füllstoffes. Anschließend wird der thermisch aktivierbare Härter und optional der Beschleuniger in die Harzmasse eingerührt.

Zur Herstellung der Klebmasseschichten, das heißt der trägerlosen (Haft-)Klebebänder, werden die verschiedenen Klebmassen mit unterschiedlichen Konzentrationen des bei Raumtemperatur vernetzenden Härters gemischt und auf einen konventionellen Liner (silikonisierte Polyesterfolie) mittels eines Laborstreichgeräts aufgebracht und vorvernetzt. Die Dicke des Transferfilms beträgt nach der Vorvernetzung 200 ± 15 µm. Die Vorvernetzung erfolgt analog einer Trocknung eines lösemittelbasierten Klebefilms zunächst für 10 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend für 10 Minuten bei 90 °C. Die vorvernetzten Klebefilme werden jeweils unverzüglich nach der Vorvernetzung mit einem zweiten Liner (silikonisiertes Papier mit geringerer Trennkraft als der erste Liner) auf der offenen Seite laminiert.

Die Besonderheit der Herstellung dieses Transferfilms besteht in der Erzeugung eines expandierten sogenannten Prepolymers durch die Vernetzung nur eines Teils der reaktiven Gruppen der verwendeten Epoxidharze mit dem bei Raumtemperatur vernetzenden Härter. Das heißt, dass der Klebefilm vor der Aushärtung komprimierbar ist und erst bei der endgültigen Verklebung der Substrate und einer nachgeschalteten thermischen Aushärtung die weiteren reaktiven Gruppen vernetzen und eine strukturelle und nun nicht mehr komprimierbare Verklebung erzeugen.

Zusammensetzung der Haftklebmassen

In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen der Klebmassen in Bezug auf die Auswahl des Expandiermittels zusammengefasst, wobei die Mengenangaben Gewichtsteile bezeichnen:

Beispiel:		K1	K2	K3	K4	R1
Epoxid-	D.E.R. 671	20	20	20	20	20

Komponente	D.E.R. 331	60	60	60	60	60
	D.E.R. 736	55	55	55	55	55
	Struktol Polydis 3695	27	27	27	27	27
	Struktol Polydis 3614	77	15	77	77	77
	Flexibilizer DY 965	15	15	15	15	15
	HyPox RA 1340	0	62	0	0	0
Thermisch aktivierbarer Härter	Dyhard 100S	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
Raumtemperatur vernetzender Härter	Ancamine 2719	32,5	0	32,5	32,5	32,5
	Ancamine 2609	0	32,5	0	0	0
Beschleuniger	Dyhard UR 500	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Zusatzstoff	Aerosil R202	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Microsphere F-35D	10	10	0	0	0
	Microsphere F-36D	0	0	10	0	0
	Expancel 920 DU 40	0	0	0	10	0

Ergebnisse der Haftklebmassen bzgl. Klebkraft, Zugscherfestigkeit und Zugfestigkeit

Klebkraft:

Die Klebkraft wird auf Stahl in Anlehnung an DIN EN 1939:1996 bei $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ und $50\% \pm 5\%$ relativer Luftfeuchte bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min und einem Abzugswinkel von 180° bestimmt. Als Verstärkungsfolie wird eine geätzte Folie aus PET mit einer Dicke von 50 μm verwendet. Die Klebung eines 25 mm breiten Mess-streifens auf dem Stahlsubstrat wird dabei mittels einer Anrollwalze mit 5 kg bei einer Temperatur von $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ vorgenommen. Der Klebefilm wird 10 Minuten nach der Applikation mit 300 mm/min abgezogen. Der Messwert (in N/mm) ergibt sich als Mittelwert aus fünf Einzelmessungen inkl. Standardabweichung.

Zugscherfestigkeit:

Als Kenngröße für die Festigkeit der Klebung auf Stahl werden Zugscherversuche nach DIN EN 1465 bei $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ und $50\% \pm 5\%$ relativer Luftfeuchte mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt. Als Prüfsubstrate kommen Stähle der Legierung 1.4301 zum Einsatz, welche zum einen mit Aceton gereinigt werden und zum anderen mittels Kreuzschliff einer mechanischen Oberflächenvorbehandlung unterzogen werden. Die Proben werden jeweils bei 130 °C für 30 Minuten ausgehärtet. Die Ergebnisse sind in MPa (N/mm²) angegeben. Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus fünf Messungen inkl. Standardabweichung und Bruchbildbewertung.

Zugfestigkeit:

Als Kenngröße für die Festigkeit des reinen Klebstofffilms im ausgehärteten Zustand werden Zugversuche in Anlehnung an DIN EN ISO 527 bei $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ und $50\% \pm 5\%$ relativer Luftfeuchte mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt. Hierzu werden aus ausgehärteten Klebefilmen Streifen mit einer Breite von 15 mm und einer Länge von 100 mm geschnitten. Die Schichtdicke beträgt in den dargestellten Ergebnissen 0,2 mm. Die Proben werden bei 130 °C für 30 Minuten ausgehärtet. Die Ergebnisse sind in MPa (N/mm^2) angegeben. Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus fünf Messungen inkl. Standardabweichung.

Expansion:

Die Expansion nach dem Vorvernetzen wird durch das Messen der Schichtdicke mit einem Dickenmessgerät durchgeführt. Als Referenz dient ein ungefülltes Muster, welches mit denselben Beschichtungsparametern hergestellt wurde. Gemessen wurde zum einen direkt nach dem Beschichten und der somit erfolgten Vorvernetzung, wie oben im Bereich Herstellung der Haftklebmassen beschrieben. Zum anderen wurde die Expansion noch einmal nach der Aushärtung für 30 Minuten bei 140 °C und dem anschließenden Abkühlen auf 23 °C gemessen. Die Expansion ergibt sich gemäß der folgenden Formel:

$$\text{Expansion [\%]} = \frac{100\% \cdot \text{Dicke des mit Füllstoffen modifizierten Klebefilms}}{\text{Dicke der ungefüllten Referenz}}$$

Kompression:

Die Kompression wird mit Hilfe eines Mikroskopes des Typs Keyence VHX-5000 mit einer Vergrößerung von 20x100 gemessen. Hierzu wird ein Klebefilm zwischen zwei Metallsubstraten eingespannt und im unbelasteten Zustand die Dicke des Filmes gemessen. Anschließend wird der eingespannte Klebfilm mit einer Kraft von 100 N belastet und erneut die Dicke des Films gemessen.

Die Kompression ergibt sich nach folgender Formel:

$$\text{Kompression [\%]} = \frac{100 \% \cdot \text{Dicke des belasteten Klebefilms [mm]}}{\text{Dicke des unbelasteten Klebefilms [mm]}}$$

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Klebkraftmessungen, der Zugscher- und der Zugprüfungen der Klebefilme sowie die zugehörige Expansion und Kompression.

Beispiel:	K1	K2	K3	K4	R1
Klebkraft [N/mm]	0,66 ± 0,02 (AF/CF)	0,67 ± 0,02 (AF/CF)	0,69 ± 0,02 (AF/CF)	0,72 ± 0,06 (AF/CF)	1,15 ± 0,01 (AF/CF)
Zugscherfestigkeit [MPa]	8 ± 1 (CF)	8 ± 1 (CF)	10 ± 1 (CF)	11 ± 2 (AF)	30 ± 0 (noF)
Zugfestigkeit [MPa]	7,8 ± 0,1	7,9 ± 0,1	8,4 ± 0,1	8,3 ± 0,3	46 ± 1
Expansion nach 90 °C [%]	220 ± 10	220 ± 10	190 ± 10	0	0
Expansion nach 140 °C [%]	220 ± 10	220 ± 10	190 ± 10	160 ± 10	0
Kompression un- vernetzt @ 23 °C [%]	ca. 30 %	ca. 30 %	ca. 30 %	0	0
Legende: AF: Adhäsionsbruch; CF: Kohäsionsbruch; SCF: Substratnaher spezieller Kohäsionsbruch; noF: Kein Bruch, da Kraftgrenze der Prüfmaschine erreicht wurde.					

5

Die Klebefilme K1, K3, K4 und R1 besitzen eine vergleichbare Zusammensetzung. Lediglich der expandierende Füllstoff wird variiert, um Unterschiede in der Auswahl desselbigen aufzuzeigen. Klebefilm K2 entspricht weitestgehend der Klebmasse aus K1, hier wurde lediglich eine Epoxidharzkomponente substituiert und der bei Raumtemperatur vernetzende Härter ausgetauscht.

10 Die Klebmassen K1 und K2 weisen im Rahmen der Standardabweichung ein gleiches mechanisches Verhalten und eine identische Expansion und Kompression auf.

Die Klebefilme mit den Klebmassen K1, K3 und K4 zeigen im Rahmen der Standardabweichung keine signifikanten Unterschiede in der Klebkraft im unausgehärteten Zustand. Die Referenzklebmasse R1 ohne Füllstoff besitzt im unausgehärteten Zustand eine höhere Klebkraft.

15 Bei der Messung der Zugscherfestigkeit sind im Rahmen der Standardabweichung keine signifikanten Unterschiede in der Festigkeit der Klebmassen K1 bis K4 zu erkennen. Lediglich die ungefüllte Referenz R1 weist eine deutlich höhere Zugscherfestigkeit auf, dies ist wiederum auf die nicht verwendeten expandierenden Füllstoffe zurückzuführen.

Die Zugfestigkeiten der Klebefilme zeigen keine signifikanten Unterschiede bzgl. des eingesetzten expandierenden Füllstoffes. Lediglich die ungefüllte Referenz R1 weist hier wiederum eine um ca. Faktor 5 höhere Festigkeit auf.

5 Die Expansion nach der erfolgten Vorvernetzung bei 90 °C für 10 Minuten zeigt deutliche Unterschiede zwischen den verwendeten Füllstoffen. So weisen die Klebmassen K1 und K2 mit dem identischen expandierenden Füllstoff eine Expansion von ca. 220 % auf, wohingegen Klebefilm K3 nur eine Expansion von etwa 190 % hat. Die ungefüllte Referenz zeigt wie Klebmasse K4 keine Expansion, was bei K4 auf den eingesetzten expandierenden Füllstoff zurückzuführen ist.

10 Die Messung der Expansion nach der Aushärtung bei 140 °C für 30 Minuten zeigte für die Klebmassen K1 bis K3 ein analoges Bild zur Messung der Expansion nach der Vorvernetzung bei 90 °C. Lediglich der Klebefilm K4 zeigte nach dieser Aushärtung eine Expansion von ungefähr 160 %. Dadurch ist Klebefilm K4 vor der Aushärtung nicht kompressibel, jedoch expandiert er während der Aushärtung.

15 Die Kompression war bedingt durch die Prüfmethode nicht exakt zu messen. Sie hängt sehr stark von der Füllstoffkonzentration, der Klebefilmdicke und der vorherigen Expansion ab.

So wurde für die Klebefilme K1 bis K3 eine Kompression nach der Vorvernetzung bei 90 °C für 10 Minuten von ca. 30 % gemessen. Die Klebmassen K4 und R1 sind aufgrund des andersartigen expandierenden Füllstoffes oder des nicht Vorhandenseins desselbigen nicht kompressibel.

20 Soweit anwendbar, können alle einzelnen Merkmale, die in den Ausführungsbeispielen dargestellt sind, miteinander kombiniert und/oder ausgetauscht werden, ohne den Bereich der Erfindung zu verlassen.

Ansprüche

1. Haftklebriger struktureller Klebefilm auf Basis einer Epoxidharzzusammensetzung wobei die Epoxidharzzusammensetzung einen latent reaktiven, thermisch aktivierbaren Härter zur Erzeugung eines strukturellen Verbundes nach der thermischen Aushärtung umfasst,
- 5 **dadurch gekennzeichnet, dass**
die Epoxidharzzusammensetzung zusätzlich einen bei Raumtemperatur vernetzenden Härter umfasst, wobei der unausgehärtete Klebefilm kompressibel ist und somit einen Toleranzausgleich ermöglicht.
- 10 2. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidharzzusammensetzung umfasst:
- 15 a) 30 bis 95 Gew.-% mindestens einer Epoxid-Komponente,
b) 0,1 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermisch aktivierbaren Härters,
c) 0,1 bis 90 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur vernetzenden Härters,
d) 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Beschleunigers
e) 0,1 bis 70 Gew.-% mindestens eines für die Expansion des Prepolymers zuständigen Zusatzstoffes, und
20 f) 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Zusatzstoffes,
wobei sich die Gew.-% der Komponenten zu 100 % ergänzen.
3. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der expandierende Füllstoff eine Aktivierungstemperatur zwischen 30 °C und 150 °C und einen maximalen Expansionsgrad zwischen 40 °C und 150 °C aufweist, letzteres besonders bevorzugt zwischen 60 °C und 130 °C.
- 25 4. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der unausgehärtete Klebefilm in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration und der Expansion eine Kompression zwischen 5 und 80 % aufweist.
- 30 5. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebefilm während der Aushärtung eine zusätzliche Expansion aufweist.
- 35

6. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebkraft nach DIN EN 1939 im unausgehärteten Zustand mindestens 0,2 N/mm beträgt.
- 5 7. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebefilm zur Bildung eines Transferfilms trägerlos ist.
- 10 8. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebefilm einen Träger umfasst.
- 15 9. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebefilm eine Dicke von zwischen 1 μm und 3000 μm , weiter bevorzugt zwischen 10 μm und 2000 μm und besonders bevorzugt zwischen 50 μm und 1000 μm aufweist.
- 20 10. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Epoxid-Komponente mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 Gew.-% bis 95 Gew.-%, von bei 25°C flüssigen Epoxidharz umfasst.
- 25 11. Haftklebriger struktureller Klebefilm gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die latent reaktive Zusammensetzung in Bezug auf das Epoxidäquivalentgewicht aller eingesetzten Epoxidharze oder epoxidhaltigen Materialien 1 bis 50 % des bei Raumtemperatur vernetzenden Härters umfasst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/066318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 7/10</i> (2018.01)i; <i>C09J 7/30</i> (2018.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010136086 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; BILCAI EUGEN [DE] ET AL.) 02 December 2010 (2010-12-02) abstract page 4 - page 7 pages 14,15,18; claims 1,2,9,12; examples	1-11
X	EP 1209211 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD [JP]) 29 May 2002 (2002-05-29) abstract paragraph [0066]; claims 1-5; examples	1-11
X,P	WO 2019179636 A1 (LOHMANN GMBH & CO KG [DE]) 26 September 2019 (2019-09-26) abstract page 5, line 23 - page 8, line 6; claims 1-3; examples	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 August 2020		Date of mailing of the international search report 03 September 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Meier, Stefan Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/066318

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hans-Jochen Foth. "Raumtemperatur" <i>Römp online</i> , 01 March 2006 (2006-03-01), pages 1-1, Retrieved from the Internet: https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-18-02280?searchterm=raumtemperatur [retrieved on 2020-08-24] XP055724599 the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/066318

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010136086	A1	02 December 2010	BR	PI0924733	A2	26 January 2016
				CA	2760733	A1	02 December 2010
				CN	102449085	A	09 May 2012
				DE	102009026548	A1	24 March 2011
				EP	2435524	A1	04 April 2012
				JP	5519781	B2	11 June 2014
				JP	2012528205	A	12 November 2012
				US	2012121878	A1	17 May 2012
				WO	2010136086	A1	02 December 2010
EP	1209211	A1	29 May 2002	AT	316560	T	15 February 2006
				AT	370209	T	15 September 2007
				DE	60025720	T2	09 November 2006
				DE	60036038	T2	30 April 2008
				EP	1209211	A1	29 May 2002
				EP	1586615	A1	19 October 2005
				KR	20020034084	A	08 May 2002
				KR	20040064722	A	19 July 2004
				TW	1257415	B	01 July 2006
				US	6673441	B1	06 January 2004
				US	2003145949	A1	07 August 2003
				WO	0078887	A1	28 December 2000
WO	2019179636	A1	26 September 2019	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09J7/10 C09J7/30 C09J163/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/136086 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; BILCAI EUGEN [DE] ET AL.) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) Zusammenfassung Seite 4 - Seite 7 Seiten 14,15,18; Ansprüche 1,2,9,12; Beispiele -----	1-11
X	EP 1 209 211 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD [JP]) 29. Mai 2002 (2002-05-29) Zusammenfassung Absatz [0066]; Ansprüche 1-5; Beispiele -----	1-11
X,P	WO 2019/179636 A1 (LOHMANN GMBH & CO KG [DE]) 26. September 2019 (2019-09-26) Zusammenfassung Seite 5, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 6; Ansprüche 1-3; Beispiele ----- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. August 2020		03/09/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Meier, Stefan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>Hans-Jochen Foth: "Raumtemperatur", Römpp online, 1. März 2006 (2006-03-01), Seiten 1-1, XP055724599, Gefunden im Internet: URL:https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-18-02280?searchterm=raumtemperatur [gefunden am 2020-08-24] das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/066318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010136086 A1	02-12-2010	BR PI0924733 A2	26-01-2016
		CA 2760733 A1	02-12-2010
		CN 102449085 A	09-05-2012
		DE 102009026548 A1	24-03-2011
		EP 2435524 A1	04-04-2012
		JP 5519781 B2	11-06-2014
		JP 2012528205 A	12-11-2012
		US 2012121878 A1	17-05-2012
		WO 2010136086 A1	02-12-2010
		EP 1209211 A1	29-05-2002
AT 370209 T	15-09-2007		
DE 60025720 T2	09-11-2006		
DE 60036038 T2	30-04-2008		
EP 1209211 A1	29-05-2002		
EP 1586615 A1	19-10-2005		
KR 20020034084 A	08-05-2002		
KR 20040064722 A	19-07-2004		
TW I257415 B	01-07-2006		
US 6673441 B1	06-01-2004		
US 2003145949 A1	07-08-2003		
WO 0078887 A1	28-12-2000		
WO 2019179636 A1	26-09-2019	KEINE	