



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2022 124 902.6**
(22) Anmeldetag: **28.09.2022**
(43) Offenlegungstag: **28.03.2024**

(51) Int Cl.: **C09J 163/00** (2006.01)
C09J 131/04 (2006.01)
C09J 9/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
tesa SE, 22848 Norderstedt, DE

(72) Erfinder:
Schuh, Christian, Dr., 22607 Hamburg, DE;
Heidsieck, Sven, Dr., 20251 Hamburg, DE;
Brinster, Ole, 22145 Hamburg, DE; Papenbroock,
Marten, 22417 Hamburg, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

WO 2020/ 119 898 A1
JP 4 611 463 B2

Maschinenübersetzung (Englisch) zu JP
4611463 B2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Kationisch härtbare Klebmasse mit Indikation der Haltefestigkeit**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine aushärtbare Klebmasse, umfassend: a) ein oder mehrere (Co-) Polymere, b) eine oder mehrere polymerisierbare Epoxid-Verbindungen, c) einen oder mehrere kationische Initiatoren, und d) einen oder mehrere pH-Farbindikatoren mit zumindest einem pH-abhängigen Farbumschlag, wobei das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 5:1 oder mehr beträgt, und wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine aushärtbare Klebmasse und ein reaktives Klebeband umfassend eine entsprechende aushärtbare Klebmasse und ein effizientes Verfahren zur Verbindung von zwei oder mehr Komponenten vor der Durchführung von weiteren Bearbeitungsschritten. Offenbart werden zudem die Verwendung entsprechender aushärtbarer Klebmassen und reaktiver Klebebänder zur Verklebung von zwei oder mehr Komponenten sowie ein Verfahren zur Herstellung entsprechender aushärtbarer Klebmassen.

[0002] Das Fügen separater Elemente ist eines der zentralen Verfahren der Fertigungstechnik. Neben anderen Methoden, wie beispielsweise dem Schweißen und dem Löten, kommt dabei heutzutage insbesondere dem Kleben, d.h. dem Fügen unter Verwendung eines Klebstoffes, eine wichtige Bedeutung zu. Eine Alternative zur Verwendung formloser Klebstoffe, die beispielsweise aus einer Tube appliziert werden, stellen hierbei sogenannte Klebebänder dar. Aus dem Alltag sind insbesondere Haftklebebänder bekannt, bei denen eine Haftklebmasse für die Klebwirkung sorgt, die bei üblichen Umgebungsbedingungen dauerhaft klebrig sowie klebfähig ist. Entsprechende Haftklebebänder können durch Druck auf ein Substrat aufgebracht werden und bleiben dort haften, lassen sich später jedoch mehr oder weniger rückstandsfrei wieder entfernen.

[0003] Insbesondere für den Einsatz in der industriellen Fertigungstechnik ist jedoch auch eine weitere Art von Klebebändern von großer Bedeutung. In diesen Klebebändern, die teilweise auch als reaktive Klebebänder bezeichnet werden, wird eine aushärtbare Klebmasse eingesetzt. Entsprechende aushärtbare Klebmassen haben in dem für die Applikation vorgesehenen Zustand noch nicht ihren maximalen Vernetzungsgrad erreicht und können durch äußere Einflüsse ausgehärtet werden, indem die Polymerisation in der aushärtbaren Klebmasse initiiert und dadurch der Vernetzungsgrad erhöht wird. Hierbei verändern sich die mechanischen Eigenschaften der nunmehr ausgehärteten Klebmasse, wobei insbesondere die Viskosität, die Oberflächenhärte und die Festigkeit zunehmen.

[0004] Aushärtbare Klebmassen sind im Stand der Technik bekannt und können aus chemischer Sicht sehr unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Diesen aushärtbaren Klebmassen ist gemein, dass die Vernetzungsreaktion durch externe Einflussfaktoren ausgelöst werden kann, beispielsweise durch Energiezufuhr, insbesondere durch Temperatur-, Plasma- oder Strahlenhärtung, und/oder den Kontakt mit einer die Polymerisation fördernden Substanz, wie es beispielsweise bei feuchtigkeitshärtenden Klebmassen der Fall ist. Beispielhafte Klebmassen sind beispielsweise in der DE 102015222028 A1, EP 3091059 A1, EP 3126402 B1, EP 2768919 B1, DE 102018203894 A1, WO 2017174303 A1 und US 4661542 A offenbart.

[0005] Trotz der bekannten Vorteile von aushärtbaren Klebmassen weisen diese in der Verarbeitung auch Eigenschaften auf, die als nachteilig empfunden werden. Da aushärtbare Klebmassen die notwendige Verklebungsfestigkeit regelmäßig erst im Zuge der Aushärtung erreichen, ist es bei der Verwendung von aushärtbaren Klebmassen zur Verklebung von Komponenten häufig notwendig, auf die ausreichende Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu warten, bevor die Weiterverarbeitung der so erzeugten Komponentenverbunde erfolgen kann. Dies gilt insbesondere in solchen Fällen, in denen der erzeugte Komponentenverbund im Rahmen der Weiterverarbeitung starken mechanischen Belastungen ausgesetzt wird, die im Falle einer unzureichenden Aushärtung ein Versagen der Verklebung bedingen können.

[0006] Das vorstehend beschriebene Problem wird in der Praxis in vielen Fällen dadurch verstärkt, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit von aushärtbaren Klebmassen regelmäßig nicht konstant ist, sondern von zahlreichen Faktoren abhängen kann. Zu diesen Faktoren zählen neben lokalen Variationen der chemischen Zusammensetzung oder Umgebungsparametern, wie beispielsweise der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit, insbesondere auch eine uneinheitliche Aktivierung der Aushärtung, beispielsweise durch einen unterschiedlichen Energieeintrag im Rahmen einer strahlenbasierten Härtung. Da die bereits erreichte Verklebungsfestigkeit selbst für erfahrene Arbeitskräfte bei herkömmlichen aushärtbaren Klebmassen jedoch nicht ohne weiteres zu bestimmen ist, muss diesen Unsicherheiten in vielen Fällen dadurch Rechnung getragen werden, dass der Zeitraum vor der Weiterverarbeitung eines mit der aushärtbaren Klebmasse gefügten Komponentenverbundes im Rahmen eines standardisierten Fertigungsablaufes sicherheitshalber noch länger bemessen werden muss, um auch im Falle einer verlangsamten Aushärtung ein Versagen der Verklebung sicher ausschließen zu können.

[0007] Bedingt durch die vorstehend beschriebenen Aspekte, kann die Verklebung von Komponenten mit einer aushärtbaren Klebmasse häufig zu einem zeitbestimmenden Schritt entsprechender Fertigungsverfahren werden, welcher die Zeit- und Kosteneffizienz nachteilig beeinflusst.

[0008] Im Bereich der Klebtechnik besteht vor diesem Hintergrund ein fortgesetztes Interesse daran, aushärtbare Klebmassen und deren Einsatz zu verbessern. Insoweit sind jedoch viele Entwicklungsbemühung darauf gerichtet, die grundsätzliche Aushärtegeschwindigkeit zu optimieren und/oder deren Varianz zu verringern, was zumeist durch eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der aushärtbaren Klebmassen erreicht wird. Da die erforderlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften solcher Klebmassen aber zumeist vor allem durch die jeweiligen Anwendungserfordernisse bestimmt werden, die im Wesentlichen den ausgehärteten Zustand betreffen, sind diesem Ansatz jedoch natürliche Grenzen gesetzt, da selbst das beste Aushärtungsverhalten einer aushärtbaren Klebmasse nur wenig Vorteile bietet, wenn die damit herstellbare ausgehärtete Verklebung den gestellten Anforderungen nicht genügt.

[0009] Im Stand der Technik wurde der Einsatz von Farbindikatoren vorgeschlagen, bspw. in der EP 3105276 B1. Dieser Einsatz von Farbindikatoren diene dabei im Stand der Technik jedoch zunächst vorrangig dazu, eine erfolgte Aktivierung der aushärtbaren Klebmassen anzuzeigen. Auch wenn dies anwendungstechnische Vorteile bieten kann, beispielsweise zur leichten Identifikation von fehlerhaften, nicht aktivierten Klebmassen, wird die vorstehend beschriebene Problematik dadurch nicht verbessert.

[0010] In der WO 202011989 A1 werden aushärtbare Klebmassen offenbart, denen ein Farbstoff, insbesondere Azofarbstoffe bzw. Sudanblau, zugesetzt wird, und die infolgedessen nicht nur nach der Aktivierung der Klebmasse einen Farbwechsel zeigen, sondern auch nach Erreichen der finalen Verklebungsfestigkeit, im Falle der WO 202011989 A1 nach 24 h, einen erneuten Farbumschlag zeigen. Hierdurch ist es möglich, den vorstehend beschriebenen Zeitpuffer zur Sicherung der vollständigen Härtung trotz der Varianz in der Härtungsgeschwindigkeit zu reduzieren, da das Erreichen der finalen Verklebungsfestigkeit von den eingesetzten Arbeitskräften visuell erkannt werden kann.

[0011] Nach Einschätzung der Erfinder der vorliegenden Erfindung ist die in der WO 202011989 A1 offenbarte Technologie jedoch mit Blick auf die anwendungstechnischen Rahmenbedingungen und Bedürfnisse moderner Fertigungsverfahren nicht optimal geeignet. Insbesondere wird dabei der erreichbare Steigerungsgrad in der Zeit- und Kosteneffizienz der Verfahrensführung als verbesserungswürdig empfunden.

[0012] Die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die vorstehend beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen oder zumindest zu verringern.

[0013] Insbesondere war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine aushärtbare Klebmasse anzugeben, mit der die Verklebung von Komponenten mit einer gesteigerten Zeit- und Kosteneffizienz erfolgen kann.

[0014] Zudem war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass mit der aushärtbaren Klebmasse eine zuverlässige Verklebung der Komponenten und eine hohe Prozesssicherheit bei der Anwendung möglich sein sollte, insbesondere auch beim Einsatz von ungeschulten Arbeitskräften.

[0015] Es war eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die anzugebende aushärtbare Klebmasse eine größtmögliche Flexibilität hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und damit hinsichtlich der im Zuge der Aushärtung erreichbaren physikalisch-chemischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich der erreichbaren Klebekraft, aufweisen sollte. Insbesondere sollte die anzugebende aushärtbare Klebmasse überwiegend auch aus solchen Komponenten herstellbar sein, die für herkömmliche aushärtbare Klebmasse verwendet werden. Zudem sollte die aushärtbare Klebmasse wünschenswerterweise sowohl als flüssige als auch als feste, haftklebrige Klebmasse ausführbar sein.

[0016] Es war eine ergänzende Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein vorteilhaftes reaktives Klebeband bzw. Haftklebband bereitzustellen.

[0017] Es war eine zusätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein effizientes Verfahren zur Verbindung von zwei oder mehr Komponenten vor der Durchführung von weiteren Bearbeitungsschritten anzugeben.

[0018] Zudem war es eine sekundäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Verwendung der anzugebenden aushärtbaren Klebmassen bzw. reaktiver Klebeblätter zur Verklebung von zwei oder mehr Komponenten sowie ein Verfahren zur Herstellung entsprechender aushärtbarer Klebmassen bereitzustellen.

[0019] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben nunmehr gefunden, dass sich die vorstehend beschriebenen Aufgaben überraschenderweise lösen lassen, wenn in epoxid-basierten aushärtbaren Klebmassen, welche über einen kationischen Initiator härten, ein Farbindikator eingesetzt wird, dessen Auswahl

so auf die sonstige Zusammensetzung der aushärtbaren Klebmasse abgestimmt wird, dass die aushärtbare Klebmasse dann einen Farbumschlag zeigt, wenn die Verklebungsfestigkeit, im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt, wie es in den Ansprüchen definiert ist.

[0020] Die Erfindung basiert auf der überraschenden Erkenntnis, dass nach Einschätzung der Erfinder bei der in der WO 202011989 A1 gefundenen Lösung, die nach Einschätzung der Erfinder sicherlich auch ihre Anwendungsfelder haben wird, mit Blick auf die anwendungstechnischen Rahmenbedingungen und Bedürfnisse moderner Fertigungsverfahren eher die falschen Schwerpunkte gesetzt wurden, wodurch eine besonders vorteilhafte Steigerung der Zeit- und Kosteneffizienz der Verfahrensführung, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich wird, letztlich verhindert wird.

[0021] Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, wird davon ausgegangen, dass die Konzentration des kationischen Initiators bzw. die Konzentration der daraus bei der Aktivierung erzeugten härtungs-aktiven Spezies, beispielsweise der starken Säuren, in der aushärtbaren Klebmasse sowie mittelbar auch die dadurch beeinflussten physikalisch-chemischen Parameter, beispielsweise der pH-Wert, nach der Aktivierung einen nicht-linearen Verlauf aufweisen. In Abhängigkeit von der beobachteten Messgröße wird zumindest ein Minimum bzw. Maximum durchlaufen, bevor die Messgröße sich bei Erreichen der maximal erreichbaren Aushärtung und damit der maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit hinsichtlich der meisten Parameter wieder dem Ausgangsniveau annähert.

[0022] Dadurch, dass die WO 202011989 A1 in Anlehnung an den zuvor bekannten Stand der Technik den unmittelbaren Beginn der Aktivierung anzeigen möchte, muss der Farbumschlag des dort eingesetzten Farbstoffes zu einem Zeitpunkt erfolgen, in dem die aushärtbare Klebmasse noch nahezu dem Ausgangszustand entspricht und sich der relevante Parameter, bspw. der pH-Wert, nur geringfügig unterscheidet. Dies bedeutet jedoch im Umkehrschluss, dass der umgekehrte Farbumschlag zurück zur ursprünglichen Färbung zwangsläufig dann erfolgt, wenn der relevante Parameter wieder nah am Ausgangswert liegt, was jedoch frühestens erst beim Erreichen der maximal möglichen Aushärtung erreicht wird. Dieses Anzeigen der vollständigen Aushärtung, beispielsweise bei Einsatz von Sudanblau nach 24 h, ist in der WO 202011989 A1 bewusst gewollt.

[0023] Die Erfinder haben aber gefunden, dass der Zustand der maximal erreichbaren Aushärtung, wie er in der WO 202011989 A1 beispielsweise durch einen Farbumschlag von Sudanblau II nach 24 h angezeigt wird, insbesondere im Lichte einer in vielen Fällen nicht-linearen Zunahme der Verklebungsfestigkeit, mit Blick auf die optimierte Zeit- und Kosteneffizienz für die meisten Fertigungsverfahren gar nicht der unbedingt erforderliche Zustand ist. Vielmehr ist in den meisten Fällen auch schon dann eine zuverlässige Weiterverarbeitung möglich, wenn die aushärtende Klebmasse noch deutlich von dem Zustand der maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit entfernt ist. Dies gilt in vielen Fällen überraschenderweise selbst dann, wenn die Weiterverarbeitung mit spürbaren mechanischen Belastungen des Komponentenverbundes verknüpft ist.

[0024] Entsprechend schlagen die Erfinder vor, dass die aushärtbare Klebmasse im Gegensatz zu der Lehre der WO 202011989 A1 vielmehr so eingestellt werden sollte, dass ein Farbumschlag zu einem Zeitpunkt erfolgt, in dem die Klebmasse einen mittleren Aushärtungszustand aufweist, wobei dieser vom Fachmann zweckmäßigerweise an die konkreten Anforderungen der nachfolgenden Bearbeitungsschritte, d.h. bspw. die zu erwartende mechanische Belastung des Komponentenverbundes, angepasst werden kann. Hierdurch ist eine viel schnellere Taktung in entsprechenden Fertigungsverfahren möglich, da die eingesetzten Arbeitskräfte und/oder auf die Farbänderung gerichteten Sensoren, genau zum optimierten Zeitpunkt die visuelle Information erhalten, dass der hergestellte Komponentenverbund für die Weiterverarbeitung bereit ist.

[0025] Die vorstehend genannten Aufgaben werden somit durch den Gegenstand der Erfindung gelöst, wie er in den Ansprüchen definiert ist. Bevorzugte erfindungsgemäße Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen und den nachfolgenden Ausführungen.

[0026] Solche Ausführungsformen, die nachfolgend als bevorzugt bezeichnet sind, werden in besonders bevorzugten Ausführungsformen mit Merkmalen anderer als bevorzugt bezeichneter Ausführungsformen kombiniert. Ganz besonders bevorzugt sind somit Kombinationen von zwei oder mehr der nachfolgend als besonders bevorzugt bezeichneten Ausführungsformen. Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen, in denen ein in irgendeinem Ausmaß als bevorzugt bezeichnetes Merkmal einer Ausführungsform mit einem oder mehreren weiteren Merkmalen anderer Ausführungsformen kombiniert wird, die in irgendeinem Ausmaß

als bevorzugt bezeichnet werden. Merkmale bevorzugter Klebebänder, Verwendungen und Verfahren ergeben sich aus den Merkmalen bevorzugter aushärtbarer Klebmassen.

[0027] Insoweit nachfolgend für ein Element, beispielsweise für die (Co-)Polymere oder die polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen, sowohl spezifische Mengen bzw. Anteile dieses Elementes als auch bevorzugte Ausgestaltungen des Elementes offenbart werden, sind insbesondere auch die spezifischen Mengen bzw. Anteile der bevorzugt ausgestalteten Elemente offenbart. Zudem ist offenbart, dass bei den entsprechenden spezifischen Gesamtmengen bzw. Gesamtanteilen der Elemente zumindest ein Teil der Elemente bevorzugt ausgestaltet sein kann und insbesondere auch, dass bevorzugt ausgestaltete Elemente innerhalb der spezifischen Gesamtmengen oder Gesamtanteile wiederum in den spezifischen Mengen bzw. Anteilen vorliegen können.

[0028] Die Erfindung betrifft eine aushärtbare Klebmasse, umfassend:

- a) ein oder mehrere (Co-)Polymere,
- b) eine oder mehrere polymerisierbare Epoxid-Verbindungen,
- c) einen oder mehrere kationische Initiatoren, und
- d) einen oder mehrere pH-Farbindikatoren mit zumindest einem pH-abhängigen Farbumschlag,

wobei das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 5:1 oder mehr beträgt, und wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

[0029] Aushärtbare Klebmassen sind dem Fachmann, wie vorstehend beschrieben, aus dem Stand der Technik umfassend bekannt, wobei auch die vorstehend angegebenen Einzelkomponenten dem Fachmann isoliert bekannt und in verschiedenen Variationen von zahlreichen verschiedenen Anbietern kommerziell erhältlich sind, wobei nachfolgend zudem bevorzugte und beispielhafte Vertreter für die einzelnen Komponenten offenbart werden.

[0030] Diese vorstehend definierten Bestandteile werden in Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis jeweils als „ein oder mehrere“ eingesetzt. Die Bezeichnung „ein oder mehrere“ bezieht sich dabei in branchenüblicher Weise auf die chemische Natur der entsprechenden Verbindungen und nicht auf deren Stoffmenge. Beispielsweise kann die aushärtbare Klebmasse als polymerisierbare Epoxidverbindung ausschließlich Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat umfassen, was bedeuten würde, dass die aushärtbare Klebmasse eine Vielzahl der entsprechenden Moleküle umfasst.

[0031] Die erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse ist aushärtbar. Durch die Möglichkeit zur Härtung kann die aushärtbare Klebmasse nach der Härtung als Strukturklebstoff fungieren. Nach DIN EN 923:2016-03 sind Strukturklebstoffe nachweisbar geeignet zur Herstellung lasttragender Konstruktionen, bei denen die Klebverbindung über längere Zeiträume mit einem hohen Prozentwert der maximalen Bruchkraft ohne Versagen beansprucht werden kann (nach ASTM-Definition: „bonding agents used for transferring required loads between adherends exposed to service environments typical for the structure involved“). Es sind also Klebstoffe für chemisch und physikalisch hoch beanspruchbare Klebungen, die im ausgehärteten Zustand zur Verfestigung der Klebebänder beitragen.

[0032] Zentral für die erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse ist, dass die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt, wodurch ausgedrückt wird, dass die aushärtbare Klebmasse entsprechend eingerichtet bzw. ausgebildet ist.

[0033] In der Praxis zeigt sich für die Korrelation zwischen dem Zeitpunkt des Farbumschlages und der Verklebungsfestigkeit zu diesem Zeitpunkt nur eine sehr geringe Abhängigkeit von den Initiationsbedingungen, selbst bei geringen Strahlungsleistungen, so dass diese nach der Einschätzung der Erfinder nicht notwendig

ger Weise konkretisiert werden müssen. Der Fachmann versteht jedoch zwanglos, dass die vorstehende Auslegung der aushärtbaren Klebmasse zweckmäßigerweise auf eine ernsthafte, praxisrelevante Aktivierung abgestimmt werden sollte. In anderen Worten wird es sich in der überwiegenden Zahl der Fälle um eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse handeln, wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass nach einer Aktivierung mit einer Strahlungs-dosis von 1000 mJ/cm² oder mehr, bevorzugt 2000 mJ/cm² oder mehr, ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

[0034] Die Erfinder gehen davon aus, dass die Feinabstimmung im Zweifelsfall mit einer vorbestimmten Strahlungs-dosis erfolgen wird, die der Strahlungs-dosis entspricht, die vom entsprechenden Hersteller der aushärtbaren Klebmassen für deren späteren Einsatz vorgegeben wird. Angesichts der beobachteten geringen Abhängigkeit von den Initiationsbedingungen kann im Zweifelsfall jedoch auch einfach eine typische Strahlungs-dosis vorgegeben werden. In diesem Fall handelt es sich dann um eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass nach einer Aktivierung mit einer Strahlungs-dosis von 3000 mJ/cm² ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

[0035] Der Fachmann versteht, dass es sich, mit anderen Worten, um eine aushärtbare Klebmasse handelt, welche die vorstehend beschriebenen Bestandteile umfasst, wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

[0036] Wiederum mit anderen Worten handelt es sich um eine aushärtbare Klebmasse, welche die vorstehend beschriebenen Bestandteile umfasst, wobei die Klebmasse durch kationische Härtung so ausgehärtet werden kann, dass die Klebmasse einen pH-abhängigen Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren zeigt, wenn die aushärtenden Klebmasse eine Verklebungsfestigkeit aufweist, die im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

[0037] Ebenfalls mit anderen Worten handelt es sich um eine aushärtbare Klebmasse, welche die vorstehend beschriebenen Bestandteile umfasst, wobei die Klebmasse bei der kationischen Härtung zum Zeitpunkt eines pH-abhängigen Farbumschlags des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren eine Verklebungsfestigkeit aufweist, die im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

[0038] Der Fachmann im Bereich der Chemie, insbesondere im Bereich der Klebetechnik, ist dazu in der Lage, die aushärtbare Klebmasse im Lichte der hier vermittelten Lehre durch Anpassung der Zusammensetzung so einzurichten, wie es vorstehend definiert ist.

[0039] Der Fachmann versteht, dass in dem angegebenen relativen Verklebungsfestigkeitsbereich ein pH-abhängiger Farbumschlag erfolgen muss, welcher durch den pH-Farbindikator bewirkt wird, jedoch auch, dass nicht sämtliche pH-abhängigen Farbumschläge, die der pH-Farbindikator im Zuge der Aushärtung durchläuft, in dem relativen Verklebungsfestigkeitsbereich liegen müssen. Dies liegt insbesondere daran, dass ein pH-Farbindikator mit einem Umschlagspunkt bei der Aushärtung regelmäßig zwei Farbumschläge erfahren wird, nämlich beim Überschreiten des Umschlagspunktes in jede der beiden möglichen Richtungen, d.h. von hohen pH-Werten zu tiefen pH-Werten und umgekehrt, wobei es nach Einschätzung der Erfinder in den meisten Fällen der zweite Farbumschlag sein wird, der das Erreichen der gewünschten Verklebungsfestigkeit anzeigen wird. Dieser zweite Farbumschlag ist in der Praxis in den meisten Fällen der Umschlag von niedrigen zu höheren pH-Werten. Es handelt sich in den meisten Fällen somit um eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass der pH-abhängige Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren durch einen Anstieg des pH-Wertes verursacht wird.

[0040] In Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis ist insbesondere der Ausgangswert des pH-Wertes in der nicht-aktivierten aushärtbaren Klebmasse aber auch die zeitliche Entwicklung des pH-Wertes maßgeblich von den in der Klebmasse eingesetzten Komponenten, beispielsweise der Art und Konzentration der kationischen Initiatoren, abhängig, so dass die Auswahl der pH-Farbindikatoren, durch die die Einrichtung der aushärtbaren Klebmasse in der Praxis maßgeblich erfolgen wird, nur schwer verallgemeinert werden kann.

[0041] Im Lichte der vorstehenden Lehre kann der Fachmann die aushärtbaren Klebmassen jedoch im Rahmen von normalen fachmännischen Experimenten herstellen und auf die jeweiligen Bedürfnisse abstimmen, wobei er zweckmäßigerweise von den Ausführungsbeispielen ausgehen kann, welche nachfolgend offenbart sind.

[0042] Der Fachmann kann im Lichte der Lehre der vorliegenden Erfindung beispielsweise so vorgehen, dass er zunächst eine aushärtbare Ausgangsklebmasse umfassend:

- aa1) ein oder mehrere (Co-)Polymere,
- bb1) eine oder mehrere polymerisierbare Epoxid-Verbindungen, und
- cc1) einen oder mehrere kationische Initiatoren,

herstellt, in der somit noch die pH-Farbindikatoren fehlen, die jedoch hinsichtlich der physikalisch-chemischen Eigenschaften, insbesondere nach der Härtung, auf die jeweiligen Anforderungen optimiert ist, die sich dem Fachmann stellen.

[0043] Durch Tests kann der Fachmann, der in Ansehen der Erfindung weiß, was er anstrebt, für diese aushärtbare Ausgangsklebmasse die Verklebungsfestigkeit ermitteln, die für die angestrebte Weiterverarbeitung des Komponentenverbundes ausreichend ist.

[0044] Insbesondere für die erste Grobabstimmung ist es dabei zweckmäßig, wenn der Fachmann zunächst nur die Zeit registriert, nach der die gewünschte Verklebungsfestigkeit erreicht wird, mit der beispielsweise eine Weiterverarbeitung ohne Schäden am Klebeverbund möglich ist. Hierdurch ist vorteilhafterweise zu diesem Zeitpunkt keine Quantifizierung der absoluten Werte der gewünschten Verklebungsfestigkeit bzw. der maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit notwendig.

[0045] Der Fachmann kann nunmehr auf verschiedenen Wegen geeignete pH-Farbindikatoren identifizieren, die er für die Umsetzung der Erfindung benötigt. Zum Beispiel kann der Fachmann beispielsweise verschiedene für ihn verfügbare pH-Farbindikatoren in die Ausgangsklebmasse einbringen und experimentell prüfen, welche dieser pH-Farbindikatoren in der Nähe des vom Fachmann abgeschätzten Zeitpunktes, bzw. idealerweise kurz nach dem abgeschätzten Zeitpunkt, einen Farbumschlag zeigen. Alternativ kann der Fachmann auch den pH-Wert der von ihm als optimal gehärtet bewerteten aushärtenden Klebmasse bestimmen und einen geeigneten pH-Farbindikator anhand von tabellierten Werten auswählen, die für pH-Farbindikatoren die jeweiligen Umschlagpunkte tabellieren.

[0046] Ausgehend von dem System, welches die Ausgangsklebmasse mit dem als geeignet identifizierten pH-Farbindikator kombiniert, kann der Fachmann anschließend in die Feinabstimmung gehen, wobei der Fachmann die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der aushärtbaren Klebmasse in gewohnter Weise noch in Routineexperimenten optimieren kann. Dabei wird der Fachmann beispielsweise in einem iterativen Optimierungsverfahren vor allem die Zugabe des pH-Farbindikators kompensieren bzw. berücksichtigen, der die Eigenschaften der Ausgangsklebmasse zumindest potentiell noch verändern kann, zumindest wenn er in größeren Mengen eingesetzt werden soll, wobei insbesondere einige basisch wirkende pH-Farbindikatoren auch einen Einfluss auf den pH-Wert nehmen und die kationische Aktivierung beeinflussen können, so dass das Klebmassensystem insoweit in fachmännischer Weise stufenweise angepasst werden kann, bis dessen Eigenschaften für den angestrebten Anwendungszweck ausreichend sind.

[0047] Der Fachmann kann anschließend die Verklebungsfestigkeit zum Zeitpunkt des Farbumschlages bestimmen und diese mit der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit vergleichen, um zu verifizieren, dass sie in dem erfindungsgemäß einzustellenden Intervall liegt. Die maximal erreichbare Verklebungsfestigkeit ist für den Fachmann dabei zwanglos als die Verklebungsfestigkeit zu bestimmen, die sich im Rahmen der Messungenauigkeit des Bestimmungsverfahrens nach der Initiierung der kationischen Härtung als resultierender Grenzwert einstellt. Da die Verklebungsfestigkeit in Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis im Regelfall im Wesentlichen einen Plateauwert erreicht und der

Fachmann ausgehend von seiner Erfahrung zumeist in der Lage sein wird, sinnvoll abzuschätzen, wann die Aushärtung im Wesentlichen abgeschlossen ist, kann in der Praxis zumeist auf zeitabhängige Messungen der Verklebungsfestigkeit verzichtet werden. In vielen Fällen ist es vielmehr ausreichend, die Verklebungsfestigkeit nach einer Zeit zu bestimmen, für die der Fachmann sicher ist, dass die Aushärtung vollständig sein sollte, wobei die Wertkonstanz durch nachfolgende Sicherungsmessungen nach beispielsweise ein paar zusätzlichen Stunden weiter bestätigt werden kann. Eine darüberhinausgehende präzisere Bestimmung der maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit ist für die weit überwiegende Zahl der Fälle ohnehin nicht notwendig und kann am ehesten dann zielführend sein, wenn die relative Verklebungsfestigkeit beim Farbumschlag sehr nah an den Grenzwerten des vorstehend definierten Bereiches liegen sollte.

[0048] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu bestimmende Messgröße der Verklebungsfestigkeit ist für den Fachmann im Bereich der Klebetechnik eine etablierte Größe. Diese Größe kann prinzipiell in verschiedenen Versuchsaufbauten und unter verschiedenen Bedingungen gemessen werden. Da im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine relative Verklebungsfestigkeit bezogen auf einen Endwert definiert wird, kann der Fachmann prinzipiell auf jedes Verfahren zur Bestimmung der Verklebungsfestigkeit zurückgreifen, solange er beide Werte mit dem gleichen Verfahren bestimmt, was für den Fachmann jedoch selbstverständlich sein wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Verklebungsfestigkeit im Zweifel, insbesondere wenn die relative Verklebungsfestigkeit nah an den Grenzen des definierten Bereiches liegt, in branchenüblicher Weise in einem dynamischen Zugscherversuch entsprechend DIN EN 1465:2009-07 bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte für eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bestimmt.

[0049] Nach Einschätzung der Erfinder sollte der Farbumschlag nicht zu früh erfolgen, da unterhalb von 20 % der maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit eher nicht zu erwarten ist, dass die damit herstellbaren Komponentenverbunde eine hinreichende Festigkeit in nachfolgenden Bearbeitungsschritten aufweisen. Wenn der Farbumschlag hingegen erst bei mehr als 80 % der maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit erfolgt, werden nach Einschätzung der Erfinder die erreichbaren Vorteile in der verbesserten Taktung zu gering. Somit besteht in erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmassen ein Zielkonflikt zwischen einer ausreichenden Verklebungsfestigkeit und einer schnellen Weiterverarbeitung der gefügten Komponentenverbünde. Insoweit schlagen die Erfinder vor, dass dieser Zielkonflikt vor allem bei mittleren relativen Verklebungsfestigkeiten vorteilhaft gelöst wird. Bevorzugt ist vor diesem Hintergrund eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die aushärtbare Klebmasse dazu so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 25 bis 75 %, bevorzugt im Bereich von 30 bis 70 %, besonders bevorzugt im Bereich von 35 bis 65 %, der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.

[0050] In absoluten Werten ist nach Einschätzung der Erfinder für die meisten praxisrelevanten Anwendungsfälle eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse bevorzugt, wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 1,5 bis 4,5 MPa, bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,0 MPa, besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 3,5 MPa, liegt, gemessen gemäß DIN EN 1465:2009-07 bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte für eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min.

[0051] Die vorstehend angegebenen absoluten Wertebereiche können von den Erfindern ausgehend von ihrem umfassenden Wissen über die Anforderungen, welche gerade im Bereich der Automobilindustrie an aushärtbare Klebmassen gestellt werden, angegeben werden. Der Fachmann versteht insoweit, dass die Erfindung auch im Zusammenhang mit einer aushärtbaren Klebezusammensetzung steht, umfassend:

- a) ein oder mehrere (Co-)Polymere,
- b) eine oder mehrere polymerisierbare Epoxid-Verbindungen,
- c) einen oder mehrere kationische Initiatoren, und
- d) einen oder mehrere pH-Farbindikatoren mit zumindest einem pH-abhängigen Farbumschlag,

wobei das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebezusammensetzung 5:1 oder mehr beträgt, und wobei die aushärtbare Klebezusammensetzung so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärt-

baren Klebezusammensetzung zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebezusammensetzung im Bereich von 1,5 bis 4,5 MPa, bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,0 MPa, besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 3,5 MPa, liegt, gemessen gemäß DIN EN 1465:2009-07 bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte für eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min.

[0052] Bei der offenbarten aushärtbaren Klebezusammensetzung wird es sich angesichts der typischen maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeiten in der überwiegenden Zahl der Fälle um eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebemasse handeln. Darüber hinaus ist die aushärtbare Klebezusammensetzung nach Einschätzung der Erfinder auch für sich überaus vorteilhaft, wobei die vorstehenden Ausführungen zu den Vorteilen und der Herstellung sowie die nachfolgenden Ausführungen zu bevorzugten erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmassen jeweils entsprechend zu, wobei die offenbarten aushärtbaren Klebezusammensetzungen insbesondere auch in entsprechenden Klebebändern, Verfahren und Verwendungen eingesetzt werden können.

[0053] Die erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmassen können in vorteilhafter Weise prinzipiell auch als flüssige Systeme bereitgestellt werden. Für den späteren Einsatz in der Endanwendung ist es für die Handhabungseigenschaften jedoch vorteilhaft, wenn die aushärtbare Klebemasse eine intrinsische Haftklebrigkeit aufweist und somit als Haftklebemasse klassifiziert werden kann. Die Haftklebrigkeit erlaubt vor der Aushärtung der aushärtbaren Klebmassen eine zuverlässige und sichere Applikation der reaktiven Klebebänder am Substrat. Bevorzugt ist demgemäß eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebemasse, wobei die aushärtbare Klebemasse eine Haftklebemasse ist. Zur Umsetzung der Haftklebrigkeit ist es nach Einschätzung der Erfinder zweckmäßig, den kombinierten Massenanteil der (Co-)Polymere in der aushärtbaren Klebemasse auf 25 % oder mehr, bevorzugt 30 % oder mehr, besonders bevorzugt 35 % oder mehr, einzustellen.

[0054] Eine Haftklebemasse ist in Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis eine Klebemasse, die über haftklebrige Eigenschaften verfügt, d.h. über die Eigenschaft bereits unter relativ schwachem Andruck eine dauerhafte Verbindung zu einem Haftgrund einzugehen. Entsprechende Haftklebebänder sind üblicherweise nach Gebrauch im Wesentlichen rückstandsfrei vom Haftgrund wieder ablösbar und in der Regel schon bei Raumtemperatur permanent eigenklebrig, was bedeutet, dass sie eine gewisse Viskosität und Anfassklebrigkeit aufweisen, sodass sie die Oberfläche eines Untergrunds bereits bei geringem Andruck benetzen. Die Haftklebrigkeit eines Haftklebebandes ergibt sich daraus, dass als Klebemasse eine Haftklebemasse verwendet wird. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, wird häufig davon ausgegangen, dass eine Haftklebemasse als extrem hochviskose Flüssigkeit mit einem elastischen Anteil betrachtet werden kann, die demzufolge charakteristische viskoelastische Eigenschaften aufweist, die zu der vorstehend beschriebenen dauerhaften Eigenklebrigkeit und Haftklebefähigkeit führen. Man geht davon aus, dass es bei entsprechenden Haftklebmassen bei mechanischer Deformation sowohl zu viskosen Fließprozessen als auch zum Aufbau elastischer Rückstellkräfte kommt. Der anteilige viskose Fluss dient dabei zur Erzielung von Adhäsion, während die anteiligen elastischen Rückstellkräfte insbesondere zur Erzielung von Kohäsion notwendig sind. Die Zusammenhänge zwischen der Rheologie und der Haftklebrigkeit sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in „Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology“, Third Edition, (1999), Seiten 153 bis 203, beschrieben. Zur Charakterisierung des Maßes an elastischem und viskosem Anteil werden üblicherweise der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G'') herangezogen, die mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA), beispielsweise unter Verwendung eines Rheometers, ermittelt werden können, wie es beispielsweise in der WO 2015/189323 offenbart wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Klebemasse vorzugsweise dann als haftklebrig und somit als Haftklebemasse verstanden, wenn bei einer Temperatur von 23 °C im Deformationsfrequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec G' und G'' jeweils zumindest zum Teil im Bereich von 10^3 bis 10^7 Pa liegen.

[0055] Nachfolgend werden die in der erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebemasse enthaltenen Komponenten näher erläutert. Insoweit ist es den Erfindern gelungen, jeweils besonders bevorzugte Ausgestaltungen und Massenanteile für die einzelnen Komponenten zu identifizieren, mit denen sich leistungsfähige erfindungsgemäße aushärtbare Klebemasse erhalten lassen. In branchenüblicher Weise werden dabei die Massenanteile als kombinierte Massenanteile der einen oder der mehreren Komponenten angegeben, wodurch ausgedrückt wird, dass der Massenanteil der entsprechend ausgebildeten Komponenten zusammen genommen die entsprechenden Kriterien erfüllt, wobei in Abwesenheit anderer Angaben jeweils die Masse der aushärtbaren Klebemasse das Bezugssystem ist.

[0056] Der Fachmann versteht, dass den (Co-)Polymeren in üblicher Weise die Rolle des Filmbildners zufällt, die insbesondere dann von Bedeutung wird, wenn beispielsweise Haftklebmassen erhalten werden sollen. Mit anderen Worten handelt es sich beim Einsatz vom im Bereich der Klebetechnik üblichen (Co-)

Polymere somit um eine aushärtbare Klebmasse, wobei das eine oder die mehreren (Co-)Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus filmbildenden (Co-)Polymeren.

[0057] Bevorzugt ist dabei zusätzlich oder alternativ eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei das eine oder die mehreren (Co-)Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Poly(meth)acrylaten, Polyurethanen, Polyvinylacetalen, wie z.B. Polyvinylbutyral, Polysiloxanen, Synthesekautschuken, Polyestern, Phenoxypolymeren, Polyvinylalkoholen, Polyvinylalkoholcopolymeren, und Alken-Vinylacetat-Copolymeren, bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Poly(meth)acrylaten, Phenoxypolymeren, Polyvinylalkoholen, Polyvinylalkoholcopolymeren, Polyvinylacetalen, wie z.B. Polyvinylbutyral, und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA oder EVAC, Poly(ethylen-co-vinylacetat)), insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Poly(meth)acrylaten, Phenoxypolymeren und Ethylen-Vinylacetat-copolymeren.

[0058] Zusätzlich oder alternativ können als (Co-)Polymere auch Blockcopolymeren, bspw. (Meth)acrylat-Blockcopolymeren eingesetzt werden. Entsprechende Beispiele sind beispielsweise in den Dokumenten US 2011003947 A1, US 20080200589 A1, US 2007078236 A1, US 2007078236 A1, US 2012196952 A1, US 2016032157 A1, US 2008146747 A1 und US 2016230054 A1 offenbart.

[0059] Die zahlenmittleren Molmassen M_n der (Co-)Polymere liegen bevorzugt in einem Bereich von 50.000 bis 10.000.000 g/mol, besonders bevorzugt in einem Bereich von 100.000 bis 5.000.000 g/mol, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 150.000 bis 2.000.000 g/mol. Die Angaben der zahlenmittleren Molmasse M_n beziehen sich dabei auf die Bestimmung per Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Bestimmung erfolgt an 100 μ l klarfiltrierter Probe (Probenkonzentration 4 g/l). Als Eluent wird Tetrahydrofuran mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgt bei 25 °C. Als Vorsäule wird eine Säule Typ PSS-SDV, 5 μ m, 10^3 Å, 8,0 mm * 50 mm (Angaben hier und im Folgenden in der Reihenfolge: Typ, Partikelgröße, Porosität, Innendurchmesser * Länge; 1 Å = 10^{-10} m) verwendet. Zur Auftrennung wird eine Kombination der Säulen des Typs PSS-SDV, 5 μ m, 10^3 Å sowie 10^5 Å und 10^6 Å mit jeweils 8,0 mm * 300 mm eingesetzt (Säulen der Firma Polymer Standards Service; Detektion mittels Differentialrefraktometer Shodex RI71). Die Durchflussmenge beträgt 1,0 ml pro Minute. Die Kalibrierung erfolgt bei Polyacrylaten gegen PMMA-Standards (Polymethylmethacrylat-Kalibrierung) und sonst (Harze, Elastomere) gegen PS-Standards (Polystyrol-Kalibrierung).

[0060] Bevorzugt ist unabhängig von der spezifischen Auswahl der (Co-)Polymere eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der kombinierte Massenanteil der (Co-)Polymere in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 1 bis 70 %, bevorzugt im Bereich von 2 bis 60 %, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 50 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 %, liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse. Wie vorstehend erläutert ist es zum Erhalt einer haftklebrigen aushärtbaren Klebmasse zweckmäßig, den kombinierten Massenanteil der (Co-)Polymere in der aushärtbaren Klebmasse auf 25 % oder mehr, bevorzugt 30 % oder mehr, besonders bevorzugt 35 % oder mehr, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 25 bis 40 %, einzustellen.

[0061] Die erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse umfasst neben den (Co-)Polymeren auch zumindest eine polymerisierbare Epoxidverbindung sowie optional weitere polymerisierbare Verbindungen. Diese Verbindungen bilden zusammen den vom Fachmann häufig als Reaktivharz bezeichneten Teil der aushärtbaren Klebmasse.

[0062] Der Ausdruck „polymerisierbar“ bezieht sich hierbei in Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis auf die Fähigkeit dieser Verbindungen, ggf. nach geeigneter Aktivierung, eine Polymerisationsreaktion einzugehen. Im Falle der polymerisierbaren Epoxidverbindungen wird die Polymerisierbarkeit beispielsweise durch die Epoxid-Gruppen ermöglicht.

[0063] In Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis sind Epoxid-Verbindungen solche Verbindungen, die zumindest eine Oxiran-Gruppe tragen. Sie können aromatischer oder aliphatischer, insbesondere cycloaliphatischer, Natur sein. Polymerisierbare Epoxid-Verbindungen können sowohl monomere als auch oligomere beziehungsweise polymere Epoxid-Verbindungen umfassen. Polymerisierbare Epoxidverbindungen weisen häufig im Durchschnitt wenigstens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, vorzugsweise mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül, auf. Bevorzugt ist insoweit eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die eine oder die mehreren polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Epoxid-Verbindungen mit zwei oder mehr Epoxidgruppen, bevorzugt zwei Epoxidgruppen.

[0064] Die oligomeren beziehungsweise polymeren Epoxidverbindungen umfassen zumeist lineare Polymere mit endständigen Epoxidgruppen (z. B. ein Diglycidylether eines Polyoxyalkylenglycols), Polymere mit Gerüstoxiraneeinheiten (z. B. Polybutadien-Polyepoxid) und Polymere mit Epoxidseitengruppen (z. B. ein Glycidylmethacrylatpolymer oder -copolymer). Das Molekulargewicht solcher Epoxidverbindungen kann von 58 bis etwa 100.000 g/mol oder mehr variieren, wobei das Molekulargewicht eine wichtige Stellgröße für die Einstellung der dynamischen Viskosität ist. Beispielhafte polymerisierbare Epoxidverbindungen umfassen Epoxy-cyclo-hexancarboxylate, wie beispielsweise 4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-2-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-2-methylcyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat. Weitere Beispiele für polymerisierbare Epoxidverbindungen sind beispielsweise in der US 3,117,099 A offenbart. Weitere polymerisierbare Epoxidverbindungen, die bei der Anwendung dieser Erfindung besonders nützlich sind, umfassen Glycidylethermonomere, wie sie beispielsweise in der US 3,018,262 offenbart sind. Beispiele sind die Glycidylether von mehrwertigen Phenolen, die durch Reaktion eines mehrwertigen Phenols mit einem Überschuss an Chlorhydrin, wie Epichlorhydrin (z. B. der Diglycidylether von 2,2-Bis-(2,3-epoxypropoxyphenol)propan), erhalten werden. Insbesondere Diglycidylether von Bisphenolen, wie z.B. Bisphenol-A (4,4'-(Propan-2,2-diyl)diphenol) und Bisphenol-F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan). Solche Reaktionsprodukte sind kommerziell in unterschiedlichen Molekulargewichten und Aggregatzuständen erhältlich (beispielsweise sogenannte Typ 1 bis Typ 10 BADGE-Harze). Typische Beispiele für flüssige Bisphenol-A-Diglycidylether sind Epikote 828, D.E.R.331 und Epon 828. Typische feste BADGE-Harze sind Araldite GT6071, GT7072, Epon 1001 und D.E.R. 662. Weitere Umsetzungsprodukte von Phenolen mit Epichlorhydrin sind die Phenol- und Cresolnovolakharze wie z.B. die Epiclon Typen oder Araldite EPN und ECN Typen (z.B. ECN1273).

[0065] Bevorzugt ist nach Einschätzung der Erfinder eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die eine oder die mehreren polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Epoxid-Verbindungen mit zumindest einer cycloaliphatischen Gruppe, insbesondere einer Cyclohexylgruppe oder Dicyclopentadienylgruppe. Bevorzugt ist zusätzlich oder alternativ eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die eine oder die mehreren polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Diglycidylethern und Bisphenol-F-Diglycidylethern, bevorzugt Bisphenol-A-Diglycidylethern.

[0066] Nach Einschätzung der Erfinder lassen sich besonders vorteilhafte aushärtbare Klebmasse erhalten, wenn zwei oder mehr verschiedene polymerisierbare Epoxid-Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere wenn sich diese bei Raumtemperatur hinsichtlich ihres Aggregatzustandes unterscheiden. Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die aushärtbare Klebmasse eine oder mehrere polymerisierbare Epoxid-Verbindungen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Epoxid-Verbindungen, die bei 25 °C Feststoffe oder hochviskose Stoffe mit einer dynamische Viskosität von 50 Pa s oder mehr, bevorzugt 100 Pa s oder mehr, besonders bevorzugt 150 Pa s oder mehr, sind, und/oder wobei die aushärtbare Klebmasse eine oder mehrere polymerisierbare Epoxid-Verbindungen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Epoxid-Verbindungen, die bei 25 °C eine Flüssigkeit mit einer dynamischen Viskosität von 40 Pa s oder weniger, bevorzugt 20 Pa s oder weniger, ganz besonders bevorzugt 10 Pa s oder weniger, sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die dynamische Viskosität dabei gemäß der DIN 53019-1 aus 2008; bei 25 °C, mit einer Schergeschwindigkeit von 1 s⁻¹ bestimmt.

[0067] Bevorzugt ist unabhängig von der spezifischen Auswahl der polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der kombinierte Massenanteil der polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 35 bis 95 %, bevorzugt im Bereich von 40 bis 90 %, besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis 85 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 80 %, liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.

[0068] Die erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmassen umfassen zumindest einen kationischen Initiator. Entsprechende kationische Initiatoren sind dem Fachmann ausgehend von seinem allgemeinen Fachwissen bekannt und insbesondere im Bereich der Epoxid-basierten reaktiven Klebmassen häufig im Einsatz. Der Fachmann stimmt das zur Aushärtung verwendete Katalysatorsystem im Wesentlichen auf die Anwendungsanforderungen und die eingesetzten polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen ab.

[0069] Mit Blick auf die späteren Handhabungseigenschaften ist es nach Einschätzung der Erfinder besonders vorteilhaft, strahlungsvernetzende und/oder thermisch vernetzende Systeme einzusetzen, wobei insbesondere die Strahlungsaktivierung große handhabungstechnische Vorteile liefert. Bevorzugt ist dabei eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die eine oder die mehreren kationischen Initiatoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus strahlungsaktivierten Initiatoren und thermisch aktivierten Initia-

toren, bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus strahlungsaktivierten Initiatoren, bzw. wobei die aushärtbare Klebmasse eine strahlungshärtende und/oder thermisch härtende, bevorzugt strahlungshärtende, Klebmasse ist.

[0070] Als thermisch aktivierte kationische Initiatoren sind beispielsweise latente, thermisch aktivierbare kationische Initiatoren (TAG; sogenannte „thermal acid generator“) bevorzugt. Geeignete TAG sind dem Fachmann bekannt und kommerziell von zahlreichen Anbietern verfügbar. Bevorzugt sind TAG, die ein Kation umfassen, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 4-substituiertem Benzylanilinium, 4-substituiertem Benzylpyridinium, 4-substituiertem Benzylphosphonium, S-substituiertem Diphenylsulfonium und substituiertem Aryl-benzylsulfonium, bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 4-substituiertem Benzylanilinium. Der TAG kann prinzipiell ein beliebiges Anion enthalten, wobei schwach koordinierende Anionen wie Tetrafluorborat (BF_4^-), Hexafluorophosphat (PF_6^-), Hexafluorantimonat (SbF_6^-), Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$) und Trifluormethylsulfonat (F_3CSO_3^-) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind hierbei Trifluormethylsulfonat (F_3CSO_3^-) und Hexafluorantimonat (SbF_6^-).

[0071] Vorteilhaft sind solche Kombinationen eines TAG aus Kation und Anion, bei denen der resultierende Initiator eine Aktivierungstemperatur im Bereich von 50 °C bis 150 °C aufweist, wobei der Fachmann die Aktivierungsenergie bevorzugt auf die jeweiligen Anwendungsanforderungen einstellt, wobei insbesondere ein Bereich von 80 °C bis 120 °C in vielen Fällen bevorzugt ist, um die Polymerisation bei einer vergleichsweise moderaten Aktivierungstemperatur durchführen zu können und trotzdem eine klar abgegrenzte Initiierung zu ermöglichen. Die Aktivierungstemperatur von reaktiven bzw. chemisch aktivierbaren Klebmassen im Allgemeinen bzw. der eingesetzten TAG wird kalorimetrisch über die Differential Scanning Calorimetry (DSC) nach DIN EN ISO 11357-3:2013-04 bestimmt. Hierzu werden ungefähr 20 mg der Probe in einen Aluminiumtiegel eingewogen und in das Messgerät (Gerät: DSC 204 F1, Fa. Netzsch) eingebracht. Anschließend werden zwei Aufheizkurven mit einer Aufheizrate von 10 K/min aufgenommen. Die Muster werden in Al-Tiegeln mit gelochtem Deckel und Stickstoffatmosphäre vermessen. Eine chemische Reaktion wie die Aktivierung des TAG ist als exothermer Peak im Thermogramm erkennbar. Als Aktivierungstemperatur wird die Onset-Temperatur notiert. Diese wird für einen Peak als Schnittpunkt der virtuellen interpolierten Basislinie und der im Wendepunkt des Peakanfangs angelegten Tangente bestimmt (nach DIN EN ISO 11357-1:2010-03). Durch Integration des Härtungspeaks wird die Reaktionsenthalpie in J/g erhalten.

[0072] Als Initiatoren für eine kationische strahlungsbasierte, d.h. häufig UV induzierte, Härtung von Epoxid-Verbindungen sind insbesondere Sulfonium, Iodonium und Metallocen basierende Systeme einsetzbar. Für Beispiele für Sulfonium basierende Kationen sei auf die Ausführungen in US 6,908,722 B1 verwiesen. Als Beispiele für Anionen, die als Gegenionen für die oben genannten Kationen dienen, seien Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat, Tetrachloroferrat, Hexafluoroarsenat, Hexafluoroantimonat, Pentafluorhydroxyantimonat, Hexachloroantimonat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrakis-(pentafluoromethylphenyl)-borat, Bi-(trifluoromethylsulfonyl)-amide und Tris-(trifluoromethylsulfonyl)-methide genannt. Zudem sind insbesondere für Iodonium-basierende Initiatoren auch Chlorid, Bromid oder Iodid als Anionen denkbar, wobei aber Initiatoren, die im Wesentlichen frei von Chlor und Brom sind, bevorzugt sind. Ein leistungsfähiges Beispiel für ein solches System ist beispielsweise Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat. Weitere geeignete Initiatoren sind beispielsweise in der US 3,729,313 A, US 3,741,769 A, US 4,250,053 A, US 4,394,403 A, US 4,231,951 A, US 4,256,828 A, US 4,058,401 A, US 4,138,255 A und US 2010/063221 A1 offenbart.

[0073] Konkrete Beispiele für einsetzbare Sulfonium-Salze sind insbesondere Triarylsulfonium-Salze, beispielsweise Triphenylsulfoniumhexafluoroarsenat, Triphenylsulfoniumhexafluoroborat, Triphenylsulfoniumtetrafluoroborat, Triphenylsulfoniumtetrakis-(pentafluorobenzyl)borat, Methyltriphenylsulfoniumtetrafluoroborat, Methyltriphenylsulfoniumtetrakis-(pentafluorobenzyl)-borat, Dimethylphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat, Diphenyl-naphthylsulfoniumhexafluoroarsenat, Tritolylsulfoniumhexafluorophosphat, Anisyltriphenylsulfoniumhexafluoroantimonat, 4-Butoxyphenyltriphenylsulfoniumtetrafluoroborat, 4-Chlorophenyltriphenylsulfoniumhexafluoroantimonat, Tris-(4-phenoxyphenyl)-sulfoniumhexafluorophosphat, Di-(4-ethoxyphenyl)-methylsulfoniumhexafluoroarsenat, 4-Acetylphenyltriphenylsulfoniumtetrafluoroborat, 4-Acetylphenyltriphenylsulfoniumtetrakis-(pentafluorobenzyl)-borat, Tris-(4-thiomethoxyphenyl)-sulfoniumhexafluorophosphat, Di-(methoxysulfonylphenyl)-methylsulfoniumhexafluoroantimonat, Di-(methoxynaphthyl)-methylsulfoniumtetrafluoroborat, Di-(methoxynaphthyl)-methylsulfoniumtetrakis-(pentafluorobenzyl)-borat, Di-(carbomethoxyphenyl)-methylsulfoniumhexafluorophosphat, (4-Octyloxyphenyl)-diphenylsulfoniumtetrakis-(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)-borat, Tris-[4-(4-acetylphenyl)-thiophenyl]-sulfoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat, Tris-(dodecyl-phenyl)-sulfoniumtetrakis-(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)-borat, 4-Acetamidphenyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat, 4-Acetamidphe-

nyldiphenylsulfoniumtetrakis-(pentafluoro-benzyl)-borat, Dimethylnaphthylsulfoniumhexafluorophosphat, Trifluoromethyldiphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat, Trifluoro-methyldiphenylsulfoniumtetrakis-(pentafluorobenzyl)-borat, Phenylmethylbenzylsulfoniumhexafluorophosphat, 5-Methylthianthreniumhexa-fluorophosphat, 10-Phenyl-9,9-dimethylthioxanthenium-hexafluorophosphat, 10-Phenyl-9-oxothioxantheniumtetrafluoroborat, 10-Phenyl-9-oxothioxantheniumtetrakis-(pentafluoro-benzyl)-borat, 5-Methyl-10-oxothianthreniumtetrafluoroborat, 5-Methyl-10-oxothianthreniumtetrakis-(pentafluorobenzyl)-borat und 5-Methyl-10,10-dioxothianthrenium-hexafluorophosphat.

[0074] Konkrete Beispiele für einsetzbare Iodonium-Salze sind Diphenyliodoniumtetrafluoroborat, Di-(4-methylphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat, Phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrafluoroborat, Di-(4-chlorphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Dinaphthyliodoniumtetrafluoroborat, Di-(4-trifluormethylphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat, Diphenyliodoniumhexafluorophosphat, Di-(4-methylphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat, Di-(4-phenoxyphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat, Phenyl-2-thienyliodoniumhexafluorophosphat, 3,5-Dimethylpyrazolyl-4-phenyliodoniumhexafluorophosphat, Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat, 2,2'-Diphenyliodoniumtetrafluoroborat, Di-(2,4-dichlorphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Di-(4-bromphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Di-(4-methoxyphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Di-(3-carboxyphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Di-(3-methoxycarbonylphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Di-(3-methoxysulfonylphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Di-(4-acetamidophenyl)-iodoniumhexafluoro-phosphat, Di-(2-benzothieryl)-iodoniumhexafluorophosphat, Diaryliodoniumtrifluormethylsulfonmethid wie Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat, Diaryliodoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat wie Diphenyliodoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat, [4-(2-Hydroxy-n-tetradeciloxo)-phenyl]-phenyliodoniumhexafluoroantimonat, [4-(2-Hydroxy-n-tetradeciloxo)-phenyl]-phenyliodoniumtrifluorsulfonat, [4-(2-Hydroxy-n-tetradeciloxo)-phenyl]-phenyl-iodoniumhexafluorophosphat, [4-(2-Hydroxy-n-tetradeciloxo)-phenyl]-phenyliodoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat, Bis-(4-tert-butylphenyl)-iodoniumhexafluoroantimonat, Bis-(4-tert-butylphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Bis-(4-tert-butylphenyl)-iodoniumtrifluorsulfonat, Bis-(4-tert-butylphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat, Bis-(dodecylphenyl)-iodoniumhexafluoroantimonat, Bis-(dodecylphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat, Bis-(dodecylphenyl)-iodoniumhexafluorophosphat, Bis-(dodecylphenyl)-iodoniumtrifluormethylsulfonat, Di-(dodecylphenyl)-iodoniumhexafluoroantimonat, Di-(dodecylphenyl)-iodoniumtriflat, Diphenyliodoniumbisulfat, 4,4'-Dichlorodiphenyliodoniumbisulfat, 4,4'-Dibromodiphenyliodoniumbisulfat, 3,3'-Dinitrodiphenyliodoniumbisulfat, 4,4'-Dimethyldiphenyliodoniumbisulfat, 4,4'-Bis-succinimidodiphenyliodoniumbisulfat, 3-Nitrodiphenyliodoniumbisulfat, 4,4'-Dimethoxydiphenyliodoniumbisulfat, Bis-(dodecylphenyl)-iodoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat, (4-Octyloxyphenyl)-phenyliodoniumtetrakis-(3,5-bis-trifluoro-methylphenyl)-borat und (Tolylcumyl)-iodoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat, und Ferrocenium-Salze (siehe zum Beispiel EP 0 542 716 B1) wie η^5 -(2,4-cyclopentadien-1-yl)-[(1,2,3,4,5,6,9)-(1-methylethyl)-benzol]-eisen.

[0075] Photoinitiatoren werden typischerweise einzeln oder als Kombination von zwei oder mehreren Photoinitiatoren eingesetzt. Beim Einsatz von Photoinitiatoren sind Kombinationen mit sogenannten Sensitizern für die Anpassung der Aktivierungswellenlänge des Photoinitiationssystems an das gewählte Emissionsspektrum sehr hilfreich, für die auf dem Fachmann bekannte Literatur, wie z.B. „Industrial Photoinitiators: A technical guide“ 2010 von A.W. Green, verwiesen wird. Typischerweise beträgt in diesen Fällen der Massenanteil von Photoinitiatoren an der aushärtbaren Klebemasse nicht mehr als 4 % aber mindestens 0,1 %, und liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 %. Der Massenanteil von Sensitizern beträgt üblicherweise nicht mehr als 3 % und liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 %.

[0076] Bevorzugt ist weitgehend unabhängig von der Auswahl des spezifischen kationischen Initiators eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebemasse, wobei der kombinierte Massenanteil der kationischen Initiatoren in der aushärtbaren Klebemasse im Bereich von 0,1 bis 7 %, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 5 %, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 4 %, liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebemasse.

[0077] Das Konzept von pH-Farbindikatoren ist dem Fachmann bereits aus dem Schulunterricht gut vertraut und die Zusammenhänge für den Farbumschlag von pH-Farbindikatoren in Abhängigkeit vom pH-Wert sind umfassend verstanden. In Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis bedeutet der Ausdruck Farbumschlag hierbei, dass sich das Absorptionsverhalten der pH-Farbindikatoren für elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge im Bereich des sichtbaren Lichtes, d.h. im Bereich von 380 bis 780 nm, ändert, so dass sich für eine mit dem pH-Farbindikator versetzte Klebemasse infolge des Farbumschlages eine veränderte Transmission bzw. Remission ergibt.

[0078] Auch wenn es prinzipiell denkbar ist, als Farbindikator pH-Farbindikatoren mit mehreren pH-abhängigen Farbumschlägen, wie beispielsweise Thymolblau, einzusetzen, ist es nach Einschätzung der Erfinder für eine möglichst klare und präzise Auslegung der aushärtbaren Klebmasse in den meisten Fällen vorteilhaft, auf pH-Farbindikatoren mit lediglich einem Farbumschlag zurückzugreifen. Bevorzugt ist entsprechend eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der eine oder die mehreren pH-Farbindikatoren genau einen pH-abhängigen Farbumschlag aufweisen.

[0079] Den Erfindern ist es gelungen, pH-Farbindikatoren zu identifizieren, mit denen sich die vorstehend identifizierten relativen Verklebungsfestigkeiten in den meisten aushärtbaren Klebmassen besonders zuverlässig einstellen lassen. Nach Einschätzung der Erfinder sollte der pH-Wert des Umschlagspunktes dafür nämlich hinreichend niedrig liegen, damit der Farbumschlag erst erfolgt, wenn der pH-Wert der aushärtbaren Klebmasse durch die kationische Härtung schon spürbar gesunken ist und entsprechend eine fortgeschrittene Aushärtung erreicht wurde. Für im Wesentlichen alle Ausführungsformen ganz besonders bevorzugt ist deshalb nämlich eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der eine oder die mehreren pH-Farbindikatoren einen pH-abhängigen Farbumschlag, bevorzugt im Falle von mehreren Umschlagspunkten den pH-Wert-technisch höchsten Farbumschlag, bei einem pH-Wert von 4 oder weniger, bevorzugt 3 oder weniger, besonders bevorzugt 2,5 oder weniger aufweisen.

[0080] Besonders bevorzugt ist ausgehend von den Experimenten der Erfinder zusätzlich oder alternativ eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der eine oder die mehreren pH-Farbindikatoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kresolrot (CAS: 1733-12-6), Methylviolett (CAS: 8004-87-3), Kristallviolett (CAS: 548-62-9), Ethylviolett (CAS: 2390-59-2), Malachitgrün (Acetat - CAS: 1272-40-6; Hydrochlorid - CAS: 569-64-2; Oxalat - CAS: 2437-29-8), Methylgrün (CAS: 7114-03-6), Ethylgrün (CAS: 14855-76-6), 2-(p-Dimethylaminophenylazo)pyridin (CAS: 13103-75-8), Metanilgelb (CAS: 587-98-4), 4-Phenylazodiphenylamin (CAS: 101-75-7), Thymolblau (CAS: 62625-21-2), Metakresolpurpur (CAS: 2303-01-7), 4-[(4-Anilinophenyl)-azo]-benzolsulfonsäure Natriumsalz (CAS: 554-73-4), 4-o-Tolylazo-o-toluidin (CAS: 97-56-3), 2,2',2'',4,4'-Pentamethoxytriphenylmethanol (CAS: 80202-77-3), Chinaldinrot (CAS: 117-92-0), Erythrosin Dinatriumsalz (CAS: 16423-68-0), 4,4'-Bis(2-Amino-1-Naphthylazo)-2,2'-stilben-disulfonsäure (CAS: 5437-12-7) und Methylgelb (CAS: 60-11-7), bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kresolrot, Methylviolett, Kristallviolett, Ethylviolett, Malachitgrün, Methylgrün, Ethylgrün, 2-(p-Dimethylaminophenylazo)pyridin, Metanilgelb, 4-Phenylazodiphenylamin, Thymolblau, Metakresolpurpur, 4-[(4-Anilinophenyl)-azo]-benzolsulfonsäure Natriumsalz, 4-o-Tolylazo-o-toluidin und 2,2',2'',4,4'-Pentamethoxytriphenylmethanol.

[0081] Die Erfinder haben gefunden, dass es insbesondere mit Blick auf die gezielte Einstellung des Farbumschlags auf die gewünschte relative Verklebungsfestigkeit aber auch mit Blick auf die über den pH-Farbindikator zugänglichen Bereiche der relativen Verklebungsfestigkeit vorteilhaft ist, keine Azofarbstoffe als pH-Farbindikator einzusetzen und die aushärtbare Klebmasse vielmehr möglichst frei von Azofarbstoffen oder mit zumindest nur einem geringen Anteil an Azofarbstoff auszuführen. Bevorzugt ist entsprechend eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der eine oder die mehreren pH-Farbindikatoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Azobrücken-freien pH-Farbindikatoren. Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der kombinierte Massenanteil an Azofarbstoffen in der aushärtbaren Klebmasse 0,005 % oder weniger, bevorzugt 0,0001 % oder weniger, beträgt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse. Die Erfinder haben gefunden, dass es insbesondere mit Blick auf die gezielte Einstellung des Farbumschlags auf die gewünschte relative Verklebungsfestigkeit aber auch mit Blick auf die über den pH-Farbindikator zugänglichen Bereiche der relativen Verklebungsfestigkeit vorteilhaft ist, kein Sudanblau II, bei dem es sich um einen Anthrachinonfarbstoff aus der Gruppe der Sudanfarbstoffe handelt, einzusetzen und die aushärtbare Klebmasse vielmehr möglichst frei von Sudanblau auszuführen. Bevorzugt ist entsprechend eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die aushärtbare Klebmasse im Wesentlichen frei von Sudanblau II ist, wobei der Massenanteil an Sudanblau II in der aushärtbaren Klebmasse bevorzugt 0,0001 % oder weniger beträgt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.

[0082] Aus der Erkenntnis, dass Sudanblau II als Anthrachinonfarbstoff aus der Gruppe der Sudanfarbstoffe für erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse weniger bevorzugt ist, leiten die Erfinder ab, dass sich dieser Befund vermutlich zumindest teilweise auch auf andere Anthrachinonfarbstoffe und/oder andere Sudanfarbstoffe übertragen lässt. Tendenziell bevorzugt ist somit eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der kombinierte Massenanteil an Sudanfarbstoffen in der aushärtbaren Klebmasse 0,005 % oder weniger, bevorzugt 0,0001 % oder weniger, beträgt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse. Tendenziell bevorzugt ist zusätzlich oder alternativ eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei

der kombinierte Massenanteil an Anthrachinonfarbstoffen in der aushärtbaren Klebmasse 0,005 % oder weniger, bevorzugt 0,0001 % oder weniger, beträgt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.

[0083] Bevorzugt ist weitgehend unabhängig von der Auswahl des spezifischen pH-Farbindikators eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der kombinierte Massenanteil der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 0,01 bis 0,4 %, bevorzugt im Bereich von 0,015 bis 0,3 %, liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse. Bevorzugt ist zusätzlich oder alternativ auch eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei der kombinierte Massenanteil der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 0,25 % oder weniger, bevorzugt 0,2 % oder weniger, beträgt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse, und/oder wobei der kombinierte Massenanteil der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 0,1 % oder mehr, bevorzugt 0,15 % oder mehr, beträgt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.

[0084] Auch wenn die Massenanteile der kationischen Initiatoren und der pH-Farbindikatoren vom Fachmann wie vorstehend erläutert weitgehend unabhängig von der chemischen Natur der jeweiligen Komponenten gewählt werden können, haben die Erfinder erkannt, dass es eine gewisse Korrelation zwischen den Massenanteilen der Komponenten relativ zueinander gibt. In der Praxis wird die Feinabstimmung der erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmassen nach Einschätzung der Erfinder häufig über die Anpassung des Massenverhältnisses dieser beiden Komponenten erfolgen. Insoweit haben die Erfinder erkannt, dass größere Anteile an pH-Farbindikatoren in einigen Fällen die kationische Härtung stören können, so dass die Aushärtung nicht oder nur unvollständig abläuft. Die Erfinder haben erkannt, dass sich dieses Problem lösen lässt, indem der relative Massenanteil an kationischem Initiator gesteigert wird.

[0085] Die vorteilhafte und zuverlässige Aushärtbarkeit wird bei erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmassen dadurch sichergestellt, dass das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 5:1 oder mehr beträgt.

[0086] Ausgehend von eigenen Experimenten ist es den Erfindern insoweit gelungen, besonders vorteilhafte Massenverhältnisse für die beiden Komponenten zu identifizieren. Bevorzugt ist nämlich eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 6:1 oder mehr, bevorzugt 8:1 oder mehr, besonders bevorzugt 10:1 oder mehr, beträgt. Bevorzugt ist zusätzlich oder alternativ eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 5:1 bis 30:1, bevorzugt im Bereich von 5:1 bis 20:1 liegt.

[0087] Es kann als Vorteil der erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmassen gesehen werden, dass diese hinsichtlich der Anwesenheit von weiteren Komponenten sehr flexibel sind, wodurch es in vorteilhafter Weise möglich wird, die physikalisch-chemischen Eigenschaften besonders gezielt an die jeweiligen Anforderungen der Anwendungen anzupassen. Bevorzugt ist beispielsweise eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die aushärtbare Klebmasse ein oder mehrere Polyole umfasst, bevorzugt in einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,5 bis 15 %, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 %. Bevorzugt ist zusätzlich oder alternativ auch eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei die aushärtbare Klebmasse einen oder mehrere weitere Additive umfasst, bevorzugt in einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,1 bis 50 %, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 40 %, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse, und/oder wobei das eine oder die mehreren weiteren Additive bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Klebharzen, Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, UV-Absorbern, rheologischen Additiven und Additiven zur Erhöhung der Opazität.

[0088] In speziellen Anwendungen kann für die erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse bzw. das Klebeband umfassend die erfindungsgemäße aushärtbare Klebmassen eine Opazität („Haze“) gewünscht sein. Solche spezielle Anwendungen sind zum Beispiel Klebebänder zur elektrischen Isolierung eines Gegenstandes, wie z.B. Batteriezellen. Hier ist eine gewisse Opazität zur Verdeckung optischer Mängel wie z.B. Kratzer wünschenswert. Bevorzugt ist dementsprechend die erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse die weiterhin ein oder mehrere Additive zur Erhöhung der Opazität umfasst. Besonders vorteilhaft in Bezug auf Aushärtbarkeit der Klebmasse, Farbstärke und Deckkraft haben sich Kombinationen aus einem kombinierten Massenanteil von maximal 0,3 % pH-Farbindikator und mit einem kombinierten Massenanteil von maximal 5 % an einem oder mehreren Additive zur Erhöhung der Opazität gezeigt, bezogen auf die

Masse der aushärtbaren Klebmasse. Insbesondere bevorzugt sind kombinierte Massenanteile im Bereich von 0,1 bis 0,25 % pH-Farbindikator und kombinierte Massenanteile im Bereich von 0,1 bis 0,3 % Titandioxid.

[0089] Ein besonderer Fall der weiteren Komponenten, welche der Einstellung der Eigenschaften von Klebmassen dienen, sind unlösliche Füllstoffe, die der aushärtbaren Klebmasse zugesetzt werden können, um eine gefüllte aushärtbare Klebmasse zu erhalten. Bei diesen handelt es sich um partikuläre Füllstoffe mit einem mittleren Partikeldurchmesser (D50) von 5 µm oder mehr, bevorzugt 10 µm oder mehr, besonders bevorzugt 20 µm oder mehr, die in der aushärtbaren Klebmasse nicht löslich sind und in dieser entsprechend als Dispersion vorliegen sowie um makroskopische Füllstoffe wie beispielsweise Fasern. Bevorzugt sind die unlöslichen Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus partikulären Füllstoffen. Besonders bevorzugt sind die unlöslichen Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus expandierbaren Polymerhohlkugeln, nicht expandierbaren Polymerhohlkugeln, Polymervollkugeln, Glashohlkugeln, Glasvollkugeln, keramische Hohlkugeln, keramische Vollkugeln und/oder Kohlenstoffvollkugeln. In Frage kommen als unlösliche Füllstoffe beispielsweise jedoch auch Fasern, Gelege, Plättchen und Stäbchen aus in der aushärtbaren Klebmasse unlöslichen Materialien. Durch ihre teilweise schon makroskopischen Abmessungen und die fehlende Löslichkeit haben diese im Wesentlichen keinen Einfluss auf die vorstehend offenbarten Zusammenhänge der Zusammensetzung der aushärtbaren Klebmassen, sondern liegen vielmehr in heterogener Mischung mit der aushärtbaren Klebmasse vor. Entsprechend werden diese unlöslichen Füllstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht der aushärtbaren Klebmasse zugerechnet und werden entsprechend bei der Berechnung von Massenanteilen relativ zur Masse der aushärtbaren Klebmasse nicht berücksichtigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird vielmehr definiert, dass der Zusatz von unlöslichen Füllstoffen zu einer erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmasse in einer gefüllten aushärtbaren Klebmasse resultiert, d.h. einer gefüllten aushärtbaren Klebmasse, umfassend:

- i) eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt offenbart, und
- ii) einen oder mehrere unlösliche Füllstoffe.

[0090] Besonders bevorzugt liegt der kombinierte Massenanteil der unlöslichen Füllstoffe dabei im Bereich von 1 bis 50 %, bevorzugt im Bereich von 2 bis 40 %, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 30 %, bezogen auf die Masse der gefüllten aushärtbaren Klebmasse.

[0091] Erfindungsgemäße aushärtbare Klebmassen können beispielsweise direkt als Klebmassen eingesetzt werden, wobei sie je nach Applikationsmethode insbesondere in Form von Bändern bereitgestellt werden können. Die Erfindung betrifft somit auch ein Klebeband, insbesondere ein reaktives Klebeband, umfassend als Klebeschicht eine erfindungsgemäße aushärtbare Klebmasse, wobei das Klebeband bevorzugt eine Trägerschicht umfasst.

[0092] Mit Blick auf möglichst günstige Handhabungseigenschaften werden besonders vorteilhafte Resultate regelmäßig dann erzielt, wenn erfindungsgemäße aushärtbare Klebmassen als Klebeschicht eines ein- oder doppelseitigen Klebebandes eingesetzt werden, welches zudem eine Trägerschicht umfasst oder wenn die Klebeschicht auf einer Trennschicht, beispielweise einem Liner, angeordnet wird, von dem die Klebeschicht einfach abgelöst werden kann.

[0093] Der Begriff Klebeband ist für den Fachmann im Bereich der Klebetechnik klar. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck Band alle dünnen, flächigen Gebilde, d.h. Gebilde mit einer überwiegenden Ausdehnung in zwei Dimensionen, insbesondere Folien, Folienabschnitte und Etiketten, bevorzugt Bänder mit ausgedehnter Länge und begrenzter Breite sowie entsprechende Bandabschnitte.

[0094] Die Trägerschicht bezeichnet zumeist die Schicht eines solchen mehrschichtigen Klebebandes, die die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Klebebandes, wie beispielsweise die Reißfestigkeit, Dehnbarkeit, Isolations- oder Rückstellvermögen, maßgeblich bestimmt. Übliche Materialien für die Trägerschicht sind beispielsweise Gewebe, Gelege und Kunststofffolien, zum Beispiel PET-Folien und Polyolefin-Folien. Die Trägerschicht kann jedoch auch selbst haftklebrig sein. Das erfindungsgemäße Klebeband kann in einer bevorzugten Ausführungsform ein doppelseitiges Klebeband sein, dessen Trägerschicht auf beiden Seiten mit einer erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebmasse versehen ist.

[0095] Die Trägerschicht kann auch elektrisch isolierende Eigenschaften haben, so dass das entsprechende erfindungsgemäße Klebeband elektrisch isolierende Eigenschaft hat und zur elektrischen Isolierung eines Gegenstandes verwendet werden kann. Hierfür können isolierende Trägerfolien mit einem spezifischen

Durchgangswiderstand von $>10^{15}$ Ωcm , bevorzugt $>10^{16}$ Ωcm , weiter bevorzugt $>10^{17}$ Ωcm , bestimmt gemäß DIN EN 62631-3-1 (VDE 0307-3-1): 2017-01 verwendet. Das erfindungsgemäße Klebeband kann demzufolge in einer bevorzugten Ausführungsform ein doppelseitiges Klebeband sein, dessen isolierende Trägerfolie auf beiden Seiten mit einer erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebemasse versehen ist. In einer anderen bevorzugten Variante ist das erfindungsgemäße Klebeband ein einseitiges Klebeband dessen elektrisch isolierende Trägerfolie auf einer Seite mit einer erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebemasse versehen ist. Solche einseitigen Klebebänder eignen sich hervorragend, um Batteriezellen in Hybridfahrzeuge und reinen Elektrofahrzeuge zu ummanteln.

[0096] Bevorzugt umfasst die isolierende Trägerfolie ein oder mehrere Materialien, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyimid, Polybenzimidazol, Polyamidimid, Polyetherimid, Polyacetal, Polyphenylensulfid, Polyetheretherketon, Polytetrafluorethylen, Polyamid 6, ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen, Polypropylen, Vinylchloridharz, Polystyrol, Polyethylenterephthalat, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und Polyester, weiter bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polycarbonat und Polyvinylchlorid, weiter bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Polypropylen und Polyethylenterephthalat.

[0097] Hinsichtlich der Dicke des Trägers gibt es grundsätzlich keine besonderen Einschränkungen. Bevorzugt weist der Träger eine Dicke im Bereich von 20 μm bis 100 μm , weiter bevorzugt im Bereich 30 μm bis 90 μm , weiter bevorzugt im Bereich von 40 μm bis 75 μm auf.

[0098] In erfindungsgemäßen Klebebändern können die Klebeschichten mit einer Trennabdeckung, einem sogenannten Releaseliner, abgedeckt sein, um ein problemloses Abwickeln zu ermöglichen und die Haftklebemasse vor Verschmutzung zu schützen. Solche Releaseliner bestehen üblicherweise aus einer ein- oder beidseitig silikonisierten Kunststoffolie (z.B. PET oder PP) oder einem silikonisierten Papierträger.

[0099] Die Erfindung betrifft im Lichte der vorstehenden Ausführungen auch ein Verfahren zur Verbindung von zwei oder mehr Komponenten vor weiteren Bearbeitungsschritten, mit dem sich vorteilhafte Taktungen und eine ausgezeichnete Zeit- und Kosteneffizienz realisieren lassen. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Verfahrensschritte:

- w) Herstellen oder Bereitstellen eines erfindungsgemäßen Klebebandes;
- x) Verbinden von zwei oder mehr Komponenten mit dem Klebeband und Initiieren der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebemasse durch Aktivierung des einen oder der mehreren kationischen Initiatoren zum Erhalt eines Komponentenverbundes,
- y) Aushärten der aushärtbaren Klebemasse bis zum Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren zum Erhalt eines weiterverarbeitungsreifen Komponentenverbundes mit einer noch unvollständig ausgehärteten aushärtbaren Klebemasse, und
- z) Durchführen eines oder mehrerer weiterer Bearbeitungsschritte an dem weiterverarbeitungsreifen Komponentenverbund.

[0100] Der Fachmann versteht, dass es sich bei den weiteren Bearbeitungsschritten um alle typischen Bearbeitungsschritte handeln kann, wie sie beispielsweise in einer typischen Fertigungsstraße, beispielsweise in der Automobilfertigung, auftreten können, wobei die weiteren Bearbeitungsschritte insbesondere weitere Bearbeitungsschritte sind, in denen die erzeugte Verbindung der Komponenten im Komponentenverbund eine mechanische Belastung erfährt, wobei die mechanische Belastung zweckmäßigerweise niedriger ist, als die Verklebungsfestigkeit zum Zeitpunkt des Farbumschlages. In diesem Verfahren erfolgt ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebemasse somit bevorzugt zu einem Zeitpunkt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebemasse einen vorbestimmten Wert erreicht, der größer ist als die in Verfahrensschritt z) vom weiterverarbeitungsreifen Komponentenverbund erfahrene mechanische Belastung.

[0101] Offenbart wird ausgehend von der erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebemasse und dem erfindungsgemäßen Klebeband zudem die Verwendung einer erfindungsgemäßen aushärtbaren Klebemasse oder eines erfindungsgemäßen Klebebandes, zur Verklebung von zwei oder mehr Komponenten durch Aushärtung der aushärtbaren Klebemasse, bevorzugt in einem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0102] Nachfolgend werden die Erfindung und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung unter Bezugnahme auf Experimente weiter erläutert und beschrieben.

A. Herstellung der aushärtbaren Klebmassen:

[0103] Aus den in Tabelle 1 zusammengefassten Bestandteilen, wurden durch Vermischen der Komponenten in üblicher Weise aushärtbare Klebmassen erhalten (als Laborausstriche aus einer 40%igen Butanonlösung).

Tabelle 1 - Zusammensetzung der aushärtbaren Klebmassen, alle Angaben in Gewichtsteilen

	E1	E2	E3	E4	V1	V2
Levamelt 700	10	40	40	40	40	40
D.E.R. 331	60	30	30	30	30	30
D.E.R. 662E	20	20	20	20	20	20
Capa 2054	10	10	10	10	10	10
Methylviolett	0,2	0,2	0,1	-	-	0,5
Methylgelb	-	-	-	0,1	-	-
Sudanblau II, CAS: 17354-14-2	-	-	-	-	0,2	-
Triarylsulfonium hexafluorophosphat (50% in Propylencarbonat)	3	3	3	3	3	2

[0104] Als (Co-)Polymer wurde das kommerziell erhältliche Ethylen-Vinylacetat-Copolymer Levamelt® 700 (Vinylacetat Gehalt von 70 Gewichtsprozent) der Firma Arlanxeo eingesetzt.

[0105] Als Epoxid-Verbindungen wurden ein kommerziell erhältlicher fester Bisphenol-A-Diglycidylether (D.E.R. 662E) und ein kommerziell erhältlicher flüssiger Bisphenol-A-Diglycidylether (D.E.R. 331) der Firma Olin eingesetzt.

[0106] Als kationischer Initiator wurde Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (50% in Propylencarbonat; CAS: 109037-77-6; die Angabe zur Einwaage in Tabelle 1 bezieht sich auf die Lösung) eingesetzt.

[0107] Als Polyol wurde ein kommerziell erhältliches Polyesterpolyol auf der Basis von Polycaprolacton (Capa 2054) der Firma Ingevity eingesetzt.

[0108] Aus den hergestellten aushärtbaren Klebmassen wurden für die festen aushärtbaren Klebmassen E2, E3 und E4 durch Ausstriche Klebebänder mit einer Dicke von etwa 100 µm hergestellt.

B. Klebeexperimente & Farbbewertung:

Klebkraft:

[0109] Die Klebkräfte wurden analog zur ISO 29862 (Methode 3) bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min und einem Abzugswinkel von 180° bestimmt. Die Dicke der Klebstoffschicht betrug dabei jeweils 100 µm. Als Verstärkungsfolie wurde eine geätzte PET-Folie mit einer Dicke von 50 µm verwendet, wie sie von der Fa. Coveme (Italien) erhältlich ist. Als Substrat wurden Stahlplatten entsprechend der Norm verwendet. Die Verklebung des unausgehärteten Messstreifens wurde dabei mittels einer Anrollmaschine mit 4 kg bei einer Temperatur von 23 °C vorgenommen. Die Klebebänder wurden sofort nach der Applikation abgezogen. Der Messwert (in N/cm) ergab sich als Mittelwert aus drei Einzelmessungen und das Versagensbild wurde wie folgt dokumentiert: adhäsiven Versagen (A) oder ein kohäsives Versagen (K).

Verklebungsfestigkeit:

[0110] Die Verklebungsfestigkeit wurde in einem dynamischen Zugscherversuch in Anlehnung an DIN EN 1465:2009-07 bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte für eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min jeweils quantitativ bestimmt (Ergebnisse in N/mm² = MPa). Als Prüfstäbe kamen solche aus Stahl zum Einsatz, welche vor der Verklebung mit Aceton gereinigt wurden. Die Schichtdicken der Klebebänder für die festen aushärtbaren Klebmassen E2, E3 und E4 entsprachen jeweils den obigen Angaben. Dabei wurden die Klebebänder vor dem Zusammenfügen der Prüfstäbe nach dem Abziehen des zweiten Liners mittels geeignetem

Licht (Hönle 365 nm LED Strahler mit einer UV-A Dosis von 3000 mJ/cm²) bestrahlt und die Prüfkörper unmittelbar danach zusammengefügt. Die flüssige aushärtbare Klebemasse E1 wurde als formloser Klebstoff mit einer Schichtdicke von 100 µm appliziert (es wurden wie bei Austestung von Flüssigklebstoffen üblich einige Glaskugeln mit einer Partikelgröße von 100 µm als Abstandhalter in die Klebefuge gestreut). Dabei wurde die aushärtbare Klebemasse vor dem Zusammenfügen der Prüfstäbe mittels geeignetem Licht (Hönle 365 nm LED Strahler mit einer UV-A Dosis von 3000 mJ/cm²) bestrahlt und die Prüfkörper unmittelbar danach zusammengefügt. Die Messung der Verklebungsfestigkeit erfolgte nach Feststellung eines Farbwechsels. Zur Bestimmung der relativen Verklebungsfestigkeit wurde zudem die durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit nach 7 d an vollständig gehärteten Proben bestimmt. Diese lag für E2 beispielsweise bei 8.9 MPa.

[0111] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2 - Zusammenfassung der Klebeexperimente

	E1	E2	E3	E4	V1	V2
Bruchbild* / Klebkraft	K (n. b.)	A (> 1 N/cm)	A (>1 N/cm)	A (>1 N/cm)	A (> 1 N/cm)	A (>1 N/cm)
Farbumschlag	von gelblichgrün zu blau	von gelblichgrün zu blau	von gelblichgrün zu blau	von rot/orange zu gelb	von pink zu lila	grünlich, bleibt grünlich
Verklebungsfestigkeitsverhältnis β bei Farbwechsel	45 %	60 %	52%	78%	92%	härtet nicht aus

* A: adh häsives Versagen; K: kohäsives Versagen

[0112] Anhand des Bruchbildes im Klebkrafttest lässt sich für die Proben E2 bis E4 eine vorteilhafte Kohäsion und haftklebrige Eigenschaften erkennen. Die flüssige Klebemasse E1 zeigt erwartungsgemäß vor der Aushärtung ein kohäsives Versagen, so dass sich keine sinnvolle Klebkraft bestimmen lässt.

[0113] Der beobachtete Farbwechsel ist ein Farbwechsel, der im erwarteten Intervall der relativen Verklebungsfestigkeit liegt, wobei sich in den meisten Fällen unmittelbar nach der Bestrahlung ein weiterer Farbwechsel zeigt, der in vorteilhafter Weise die erfolgreiche Bestrahlung anzeigt, bei dem jedoch die relativen Verklebungsfestigkeiten in jedem Fall noch außerhalb des Intervalls liegen werden.

[0114] Die Zug-Schertests nach Aushärtung zeigen, dass die erfindungsgemäßen Klebmassen aushärten und dabei beim Farbumschlag Verklebungsfestigkeiten erzielt werden können, die zwischen 45 % und 78 % der jeweiligen maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegen, so dass durch den Farbumschlag zuverlässig angezeigt werden kann, dass mit entsprechenden aushärtbaren Klebmassen verklebte Komponentenverbände schon einer weiteren Bearbeitung zugeführt werden können, ohne dass ein Versagen der Verklebung zu befürchten wäre. Dadurch kann in einem Herstellungsverfahren, welches ein entsprechendes Verkleben umfasst, in vorteilhafter Weise die Taktung und damit die Produktionsgeschwindigkeit gesteigert werden.

[0115] Im Gegensatz zu diesen erfindungsgemäßen Beispielen kommt es bei Verwendung nicht geeigneter Farbstoffe erst bei nahezu Vollaushärtung zum Farbwechsel (V1). Falls das Verhältnis aus Farbstoff zu Initiator zu groß ist, wie in V2 exemplarisch gezeigt, das heißt zu viel Farbstoff verwendet wird, so härtet die Klebmasse nicht mehr richtig aus.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102015222028 A1 [0004]
- EP 3091059 A1 [0004]
- EP 3126402 B1 [0004]
- EP 2768919 B1 [0004]
- DE 102018203894 A1 [0004]
- WO 2017174303 A1 [0004]
- US 4661542 A [0004]
- EP 3105276 B1 [0009]
- WO 202011989 A1 [0010, 0011, 0020, 0022, 0023, 0024]
- WO 2015/189323 [0054]
- US 2011003947 A1 [0058]
- US 20080200589 A1 [0058]
- US 2007078236 A1 [0058]
- US 2012196952 A1 [0058]
- US 2016032157 A1 [0058]
- US 2008146747 A1 [0058]
- US 2016230054 A1 [0058]
- US 3117099 A [0064]
- US 3018262 [0064]
- US 6908722 B1 [0072]
- US 3729313 A [0072]
- US 3741769 A [0072]
- US 4250053 A [0072]
- US 4394403 A [0072]
- US 4231951 A [0072]
- US 4256828 A [0072]
- US 4058401 A [0072]
- US 4138255 A [0072]
- US 2010063221 A1 [0072]
- EP 0542716 B1 [0074]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN 923:2016-03 [0031]
- DIN EN 1465:2009-07 [0048, 0050, 0051, 0110]
- DIN 53019-1 [0066]
- DIN EN ISO 11357-3:2013-04 [0071]
- DIN EN ISO 11357-1:2010-03 [0071]
- DIN EN 62631-3-1 [0095]

Patentansprüche

1. Aushärtbare Klebmasse, umfassend:
 - a) ein oder mehrere (Co-)Polymere,
 - b) eine oder mehrere polymerisierbare Epoxid-Verbindungen,
 - c) einen oder mehrere kationische Initiatoren, und
 - d) einen oder mehrere pH-Farbindikatoren mit zumindest einem pH-abhängigen Farbumschlag, wobei das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 5:1 oder mehr beträgt, und wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 20 bis 80 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.
2. Aushärtbare Klebmasse nach Anspruch 1, wobei der eine oder die mehreren pH-Farbindikatoren einen pH-abhängigen Farbumschlag bei einem pH-Wert von 4 oder weniger aufweisen.
3. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der eine oder die mehreren pH-Farbindikatoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kresolrot, Methylviolett, Kristallviolett, Ethylviolett, Malachitgrün, Methylgrün, Ethylgrün, 2-(p-Dimethylaminophenylazo)pyridin, Metanilgelb, 4-Phenylazodiphenylamin, Thymolblau, Metakresolpurpur, 4-[(4-Anilinophenyl)-azo]-benzolsulfonsäure Natrium-salz, 4-o-Tolylazo-o-toluidin, 2,2',2'',4,4'-Pentamethoxytriphenylmethanol, Chinaldinrot, Erythrosin Dinatrium-salz, 4,4'-Bis(2-Amino-1-Naphthylazo)-2,2'-stilbendisulfonsäure und Methylgelb.
4. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der kombinierte Massenanteil der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 0,01 bis 0,4 % liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.
5. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der kombinierte Massenanteil der kationischen Initiatoren in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 0,1 bis 7 % liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.
6. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Massenverhältnis der kombinierten Masse der kationischen Initiatoren zu der kombinierten Masse der pH-Farbindikatoren in der aushärtbaren Klebmasse 5:1 oder mehr beträgt.
7. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der kombinierte Massenanteil der (Co-)Polymere in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 1 bis 70 % liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.
8. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der kombinierte Massenanteil der polymerisierbaren Epoxid-Verbindungen in der aushärtbaren Klebmasse im Bereich von 35 bis 95 % liegt, bezogen auf die Masse der aushärtbaren Klebmasse.
9. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die aushärtbare Klebmasse eine Haftklebmasse ist.
10. Aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die aushärtbare Klebmasse so zusammengesetzt ist, dass ein pH-abhängiger Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farbindikatoren während der kationischen Aushärtung der aushärtbaren Klebmasse zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem die Verklebungsfestigkeit der aushärtenden Klebmasse im Bereich von 25 bis 75 % der durch die kationische Aushärtung maximal erreichbaren Verklebungsfestigkeit liegt.
11. Klebeband, umfassend als Klebeschicht eine aushärtbare Klebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verfahren zur Verbindung von zwei oder mehr Komponenten vor der Durchführung von weiteren Bearbeitungsschritten, umfassend die Verfahrensschritte:
 - w) Herstellen oder Bereitstellen eines Klebebandes nach Anspruch 11;
 - x) Verbinden von zwei oder mehr Komponenten mit dem Klebeband und Initiieren der kationischen Aushär-

tung der aushärtbaren Klebmasse durch Aktivierung des einen oder der mehreren kationischen Initiatoren zum Erhalt eines Komponentenverbundes,
y) Aushärten der aushärtbaren Klebmasse bis zum Farbumschlag des einen oder der mehreren pH-Farb-indikatoren zum Erhalt eines weiterverarbeitungsbereiten Komponentenverbundes mit einer noch unvollständig ausgehärteten aushärtbaren Klebmasse, und
z) Durchführen eines oder mehrerer weiterer Bearbeitungsschritte an dem weiterverarbeitungsbereiten Komponentenverbund.

Es folgen keine Zeichnungen