



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2009128183/11, 21.12.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**21.12.2007**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**22.12.2006 EP 06127083.1**(43) Дата публикации заявки: **27.01.2011** Бюл. № 3(45) Опубликовано: **27.12.2011** Бюл. № 36(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **DE 19904630 A1, 17.08.2000. DE 10148770 A1, 17.04.2003. EP 1410976 A1, 21.04.2004. RU 2107748 C1, 27.03.1998. DE 19812288 C1, 27.05.1999.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **22.07.2009**(86) Заявка РСТ:  
**EP 2007/064464 (21.12.2007)**(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2008/077944 (03.07.2008)**

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры", пат.пов. Е.И.Емельянову,  
рег.№ 174**

(72) Автор(ы):

**БЛАНК Норман (СН),  
ФИНТЕР Юрген (СН),  
БЕЛЬПЭР Венсан (ВЕ)**

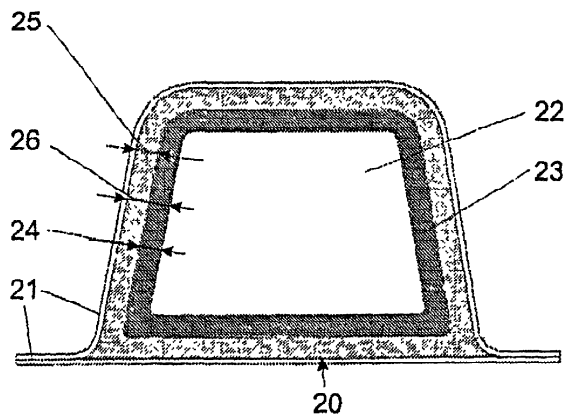
(73) Патентообладатель(и):

**ЗИКА ТЕКНОЛОДЖИ АГ (СН)****(54) УПРОЧНЯЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ПОЛОСТИ КОНСТРУКЦИОННОГО ЭЛЕМЕНТА**

(57) Реферат:

Изобретения относятся к упрочняющей системе для упрочнения полости конструкционного элемента. Способ реализации заключается в том, что для упрочнения полости (16) конструкционного элемента (21) в конструкционный элемент (21) для упрочнения с конструкционным элементом (21) встроен несущий элемент (2). Несущий элемент (1) имеет каналы (5, 6). В полости (16) между несущим элементом (2) и

конструкционным элементом (21) размещен клей. При этом предусмотрена возможность введения клея в полость (16) между несущим элементом и конструкционным элементом посредством каналов (5, 6) после размещения несущего элемента (2) в конструкционном элементе (21). Достигается увеличение прочности полости конструкционного элемента при сохранении веса конструкции. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 8 ил., 1 табл.



ФИГ.1

RU 2 4 3 7 9 5 C 2

RU 2 4 3 7 9 5 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
**B62D 29/00** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009128183/11, 21.12.2007**

(24) Effective date for property rights:  
**21.12.2007**

Priority:

(30) Priority:  
**22.12.2006 EP 06127083.1**

(43) Application published: **27.01.2011 Bull. 3**

(45) Date of publication: **27.12.2011 Bull. 36**

(85) Commencement of national phase: **22.07.2009**

(86) PCT application:  
**EP 2007/064464 (21.12.2007)**

(87) PCT publication:  
**WO 2008/077944 (03.07.2008)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.I.Emel'janovu, reg.№ 174**

(72) Inventor(s):

**BLANK Norman (CH),  
FINTER Jurgen (CH),  
BEL'PEhR Vensan (BE)**

(73) Proprietor(s):

**ZIKA TEKNOLODZhI AG (CH)**

RU 2 437 795 C2

RU 2 437 795 C2

(54) **STRENGTHENING SYSTEM FOR STRENGTHENING CAVITY OF STRUCTURAL ELEMENT**

(57) Abstract:

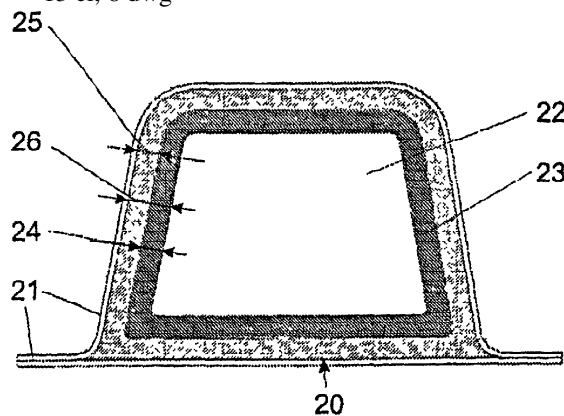
FIELD: construction.

SUBSTANCE: to strengthen a cavity (16) of a structural element (21), a bearing element (2) is built into the structural element (21) for strengthening with the structural element (21). The bearing element (1) has channels (5, 6). In the cavity (16) between the bearing element (2) and the structural element (21) there is glue placed. At the same time it may be possible to introduce glue into the cavity (16) between the bearing element and the structural element by means of channels (5, 6) after placement of the bearing element (2) in the structural element (21).

EFFECT: increased strength of the structural

element cavity with preservation of structure weight.

13 cl, 8 dwg



**Фиг.1**

### Область техники

Данное изобретение касается упрочняющей системы для упрочнения полости конструкционного элемента в соответствии с ограничительной частью первого пункта формулы изобретения.

Изобретение касается также способа упрочнения полости конструкционного элемента в соответствии с ограничительной частью пункта формулы изобретения на способ.

### Уровень техники

Конструкционные элементы часто имеют полости, в частности, чтобы иметь возможность облегчить конструкции. Однако эти полости являются причиной различных проблем. В зависимости от рода полости она должна быть подвергнута герметизации для предотвращения проникновения влаги и загрязнений, которые могут приводить к коррозии конструкционного элемента. Часто также желательно значительно укрепить полости и, тем самым, конструкционный элемент, однако сохранить легкий вес. Часто также необходимо стабилизировать полости и, тем самым, конструкционный элемент, чтобы уменьшить шумы, которые в противном случае распространялись бы вдоль полостей или внутри них. Многие из этих полостей характеризуются неправильной формой или узким объемом, вследствие чего становится затруднительным правильно герметизировать их, укреплять и заглушать.

В частности, для того чтобы улучшить механические характеристики структур (конструкций) транспортных средств, далее также называемых кузовами, таких как, например, безопасность при столкновении (Crash-Performance), жесткость, улучшенное гашение вибрации и т.д., известно встраивание локальных упрочняющих структур в структуру транспортных средств. Эти локальные упрочняющие структуры состоят, например, из металла, такого как алюминий или сталь, пластмасс, структурированной пены или комбинации этих материалов. Эти упрочняющие структуры включают в структуру транспортного средства и соединяют с ней. Металлические упрочняющие структуры могут быть соединены со структурами транспортного средства посредством сваривания, однако это не всегда возможно, и не всегда делает возможным хорошее укрепление. Также соединение посредством структурированной пены не всегда приводит к желательному результату. Это происходит, с одной стороны, за счет того, что слой структурированной пены относительно толст, и, с другой стороны, это обусловлено посредственными механическими свойствами этой структурированной пены, в частности, в отношении прочности при сдвиге, адгезии и неудовлетворительного поведения при высоких температурах.

### Сущность изобретения

В основе изобретения лежит задача избежать недостатков уровня техники для упрочняющей системы названного в начале рода, и предоставить в распоряжение улучшенную упрочняющую систему.

Согласно изобретению это достигается за счет отличительных признаков первого пункта формулы изобретения.

Таким образом, суть изобретения состоит в том, что несущий элемент имеет каналы, что в полости между несущим элементом и конструкционным элементом размещен клей и что клей может быть введен посредством каналов в полость между несущим элементом и конструкционным элементом.

Преимущество изобретения среди прочих состоит в том, что дополнительно впрыскиваемый клей любым образом может быть приспособлен к желательным условиям при изготовлении конструкционного элемента. Поэтому такая

упрочняющая система характеризуется намного лучшими свойствами, чем используемые до сих пор системы со вспениваемыми материалами. Так, например, могут быть целенаправленно выбраны желательные механические свойства, что для вспениваемых материалов возможно только условно. Также свойства при высоких температурах с дополнительно впрыскиваемым клеем гораздо лучше регулируются. Далее, это не дает никаких проблем в отношении старения, ухудшения свойств при транспортировке, хранении или при установке. Далее, указанная здесь система исключительно пригодна для ремонтных решений, которые дополнительно характеризуются такими же свойствами, как оригинально установленные части. К тому же в существующие несущие части также еще дополнительно может быть введен клей, так что части, которые, возможно, недостаточно устойчивы, могут быть вновь упрочнены.

Другие предпочтительные формы выполнения изобретения приведены в зависимых пунктах формулы изобретения.

#### Краткое описание чертежей

Далее с помощью чертежей подробнее поясняются примеры выполнения изобретения. Одинаковые или одинаково действующие элементы на различных фигурах снабжены одинаковыми обозначениями. Направление течения среды показано стрелками.

Фиг. 1 - поперечное сечение упрочняющего элемента согласно уровню техники;

Фиг. 2А - поперечное сечение упрочняющего элемента согласно изобретению;

Фиг. 2В - поперечное сечение следующего упрочняющего элемента согласно изобретению;

Фиг. 2С - поперечное сечение следующего упрочняющего элемента согласно изобретению;

Фиг. 3А - вид сверху на упрочняющий элемент согласно изобретению;

Фиг. 3В - вид сверху на упрочняющий элемент согласно изобретению из фиг. 3А с изображением расположенных внутри каналов;

Фиг. 4 - вид сверху на следующий упрочняющий элемент согласно изобретению;

Фиг. 5 - схематическое изображение процесса наполнения клеем.

Показаны только элементы, существенные для непосредственного понимания изобретения.

#### Предпочтительный вариант выполнения изобретения

На фиг.1 изображен известный упрочняющий элемент 20. Он расположен в полости кузова 21 автомобиля, здесь речь идет о стойке кузова. Само собой разумеется, что такой упрочняющий элемент может быть расположен в каждой полости кузова.

Упрочняющий элемент 20 содержит несущую часть 22 и часть 23 из вспениваемого материала. Такие вспениваемые материалы предпочтительно вспениваются под влиянием тепла. Предпочтительный термически вспениваемый материал продается, например, под торговой маркой SikaBaffle<sup>®</sup> 240, или 250 или 255 и описан в патентах США 5266133 и 5373027, содержание которых включено в настоящее изобретение.

Альтернативно также может обладать упрочняющими свойствами термически расширяющийся материал; такой материал продается, например, под торговой маркой SikaReinforcer<sup>®</sup> 941 и описан в патенте США 6387470, содержание которого включено в настоящее изобретение. Разумеется, также могут быть использованы другие вспениваемые материалы, они могут быть активированы посредством внешних источников тепла или внутренних источников тепла, например, посредством экзотермической реакции. Упрочняющий элемент 20 закрепляют в полости кузова,

обычно с помощью закрепляющего элемента, однако также он может быть закреплен по-другому. Несущая часть 22 обычно состоит из полиамида, но также может быть выполнена из других материалов или компонентов материалов, в частности также из металла.

5 Вспениваемый материал в невспененном состоянии имеет толщину 24 и расстояние 25 до кузова. Расстояние 25 необходимо, чтобы иметь возможность наносить покрытие на кузов в погружной ванне и чтобы иметь достаточный допуск для встраивания упрочняющей части 20. После вспенивания вспененный материал  
10 заполняет всю полость, и тогда имеет толщину 26, которая соответствует толщине 24 невспененного материала плюс расстояние 25 до кузова; толщина 26 составляет обычно приблизительно 6-10 мм. Эта относительно большая толщина 26 и структурированная пена являются недостатками используемых до сих пор систем.

15 На фиг. 2А, 2В и 2С изображены упрочняющие элементы 1 согласно изобретению. Каждый упрочняющий элемент 1 содержит несущую часть 2. Расстояние 3 между несущей частью 2 и кузовом 21 здесь намного меньше по сравнению с расстоянием 26 на фиг. 1. Расстояние 3 здесь может быть уменьшено до расстояния, которое необходимо, чтобы иметь возможность наносить покрытие на кузов в погружной  
20 ванне и чтобы иметь достаточный допуск для встраивания упрочняющей части 1, обычно оно составляет около 3-5 мм. Так как через несущую часть могут проходить каналы для нанесения покрытия в погружной ванне, расстояние 3 даже можно еще далее уменьшить в допуске, необходимом для встраивания, прибавляя около 1-2 мм, которые необходимы для связующего материала, так что общее расстояние может  
25 быть уменьшено приблизительно на 2-4 мм.

Так, несущая часть 2 связана с кузовом клеем 4. Этот клей 4 дополнительно впрыскивают после встраивания несущей части 2, для чего несущая часть 2 может иметь специальные располагающиеся внутри каналы 5, например, в форме трубок, или  
30 располагающиеся снаружи каналы 6, или не представленную комбинацию располагающихся внутри и располагающихся снаружи каналов. Дополнительно впрыскиваемый клей может быть приспособлен к желательным условиям и поэтому характеризуется намного лучшими свойствами, чем используемые до сих пор вспениваемые материалы. Так, например, могут быть целенаправленно выбраны  
35 желательные механические условия, что для вспениваемых материалов возможно только условно. Также свойства при высоких температурах с дополнительно впрыскиваемым клеем регулируются значительно лучше. Далее, это не дает никаких проблем старения, ухудшения свойств при транспортировке, хранении или при  
40 установке. Далее, указанная здесь система исключительно пригодна для ремонтных решений, которые дополнительно характеризуются такими же свойствами, как оригинально установленные части. К тому же под существующую несущую часть также дополнительно еще может быть введен клей, так что части, которые, возможно, недостаточно устойчивы, могут быть вновь упрочнены.

45 Несущая часть может быть выполнена из любых материалов, например, из полимеров, таких как полиуретановая пена, которая может быть усилена волокнами или шариками, полиамид и т.д., или из металла, такого как алюминий, вспененный алюминий, сталь и т.д., или из комбинации этих материалов.

50 Для реакционного клея могут быть использованы различные системы. Однако существенным пунктом данного изобретения является то, что реактивный клей в соответствии с далее существующей в процессе температурой может быть выбран так, что происходит достаточно быстрое отверждение до желательных механических

свойств. Если несущая часть проходит, например, нормальную печь для сушки лака при температуре 165-180°C примерно за 30 минут, то могут быть использованы обычные структурируемые 1К структурные клеи на основе эпоксидов. При низких температурах отверждения предпочтительно используют двухкомпонентные системы.

При этом посредством данного изобретения также могут быть выбраны клеи, которые точно соответствуют условиям, желательным для изготовителя. Если изготовитель хочет, например, встраивать укрепляющую часть при комнатной температуре, это возможно без проблем. Род клея также может быть подобран без изменения несущей части тотчас перед местом измененных условий изготовления. Например, если теперь нужно встроить укрепляющую часть при высоких температурах, чтобы, например, упростить процесс изготовления, просто используют клей, который отверждается при соответствующей температуре.

В таблице 1 сопоставлены типичные данные обычно используемой пены по сравнению с клеем, используемым по изобретению. Эти данные представляют только для предпочтительных областей, и конечно также могут быть использованы клеи с другими свойствами. Клеи, используемые по изобретению, конечно, также могут быть наполнены, например, усиливающими материалами как волокна. Чтобы избежать усадки и напряжений при отверждении, клеи согласно изобретению предпочтительно характеризуются объемным расширением от 0 до 10 %, в частности, от 0 до 5 %.

Таблица 1		
	Типичная пена	Клей по изобретению
Расширение	40-200%	0-5%
Модуль сжатия	200-750 МПа	1000-4000 МПа
Макс. напряжение сжатия	5-20 МПа	-
Модуль растяжения	400-1500 МПа	1000-4000 МПа
Макс. напряжение при растяжении	2-10 МПа	20-50 МПа
Макс. напряжение сдвига	2-8 МПа	15-30 МПа

Далее показывают реактивные клеи, которые могут быть использованы для изобретения. Конечно, также могут использоваться другие клеи, если они характеризуются требуемыми свойствами.

#### Примеры реактивных клеев: однокомпонентные системы

Для однокомпонентного реакционноспособного клея, используемого для изобретения, речь идет о стабильной при хранении полимерной композиции, отличающейся тем, что она содержит, по меньшей мере, одну вступающую в полиреакции смолу **A**, по меньшей мере, один, в частности, блокированный, отвердитель **B**, по меньшей мере, одну присадку **D**, а также необязательные другие компоненты, причем, по меньшей мере, один компонент **A** или **B** существует в блокированной форме.

В первой форме выполнения однокомпонентный реакционноспособный клей представляет собой полиуретановую композицию. Она отличается тем, что в качестве смолы **A**, вступающей в полиреакции, содержит полиуретановый полимер, содержащий свободные или блокированные изоцианатные группы. Под термином «полимер» в данном документе с одной стороны понимают совокупность химически единообразных макромолекул, но различающихся в отношении степени полимеризации, молекулярной массы и длины цепи, полученных посредством полиреакции (полимеризации, полиприсоединения, поликонденсации). С другой стороны, термин «полимер» в этом документе также включает производные такой совокупности макромолекул из полиреакций, то есть соединения, которые получены

превращениями, как, например, присоединение или замещение, функциональных групп заданных макромолекул и которые могут быть химически единообразны или химически разнообразны.

5 Под термином «полимерная композиция» в данном документе понимают гомогенную или гетерогенную смесь веществ, состоящую из одного или нескольких полимеров или содержащую полимер в существенной доле.

10 Термин «полиуретан» в данном документе включает в себя все полимеры, которые получают способом диизоцианатного полиприсоединения. Он включает в себя также такие полимеры, которые почти или полностью свободны от уретановых групп, такие как сополимеры простых полиэфиров и полиуретанов, сложных полиэфиров и полиуретанов, простых полиэфиров и полимочевины, полимочевина, сополимеры сложных полиэфиров и полимочевины, полиизоцианураты, поликарбодиимиды и т.д.

15 Приставка «поли» в названиях веществ как «полиол», «полиизоцианат» или «полиамин» в данном документе характеризует то, что каждое вещество формально содержит более чем одну функциональную группу, имеющуюся в его обозначении, на молекулу.

20 Полиуретановый полимер, содержащий изоцианатные группы, получают посредством превращения, по меньшей мере, одного полиола с, по меньшей мере, одним полиизоцианатом. Это превращение может происходить вследствие того, что полиол и полиизоцианат, стандартным способом, например, при температуре 50-100°C, в случае необходимости при использовании пригодных катализаторов, доводят до реакции, причем полиизоцианат дозируют так, что его изоцианатные группы по отношению к гидроксильным группам полиола находятся в стехиометрическом избытке. Избыток полиизоцианата выбирают так, что в конечном полиуретановом полимере после превращения всех гидроксильных групп полиола содержание свободных изоцианатных групп остается, например, в количестве 0,1-15 вес. %, предпочтительно 0,5-5 вес. % в расчете на весь полиуретановый полимер. В случае необходимости полиуретановый полимер может быть получен при совместном использовании пластификаторов, причем используемые пластификаторы не содержат групп, реакционноспособных по отношению к изоцианатам.

35 В качестве полиолов для получения такого полиуретанового полимера, содержащего изоцианатные группы, например, могут быть использованы следующие коммерчески доступные полиолы или любые их смеси:

- Полиоксипропиленполиолы, также называемые простые полиэфирполиолы, которые являются продуктами полимеризации этиленоксида, 1,2-пропиленоксида, 1,2- или 2,3-бутиленоксида, тетрагидрофурана или их смесей, возможно, заполимеризованные с помощью молекулы инициатора с двумя или несколькими активными атомами водорода, как, например, вода, аммиак или соединения с несколькими ОН- или NH-группами, как, например, 1,2-этандиол, 1,2- и 1,3-пропандиол, неопентилгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, изомеры дипропиленгликоля и трипропиленгликоля, изомеры бутандиола, пентандиола, гександиола, гептандиола, октандиола, нонандиола, декандиола, ундекандиола, 1,3- и 1,4-циклогександиметанол, бисфенол А, гидрированный бисфенол А, 1,1,1-триметиллолэтан, 1,1,1-триметиллолпропан, глицерин, анилин, а также смеси названных соединений. Могут быть использованы как полиоксипропиленполиолы, характеризующиеся низкой степенью ненасыщенности (измеренной согласно ASTM D-2849-69 и приведенной в миллиэквивалентах ненасыщенности на грамм полиола (мэкв/г)), полученные, например, с помощью так называемых катализаторов двойных

металл-цианидных комплексов (DMC-катализаторы), так и полиоксиалкиленполиолы с высокой степенью ненасыщенности, полученные, например, с помощью анионных катализаторов, как, например, NaOH, KOH или алкоголяты щелочных металлов.

Особенно пригодными являются полиоксиалкилендиолы или полиоксиалкилентриолы, в частности полиоксипропилендиолы или полиоксипропилентриолы.

Специально пригодными являются полиоксиалкилендиолы или полиоксиалкилентриолы со степенью ненасыщенности ниже 0,02 мэкв/г и с молекулярным весом в области от 1000 до 30000 г/моль, а также полиоксипропилендиолы и -триолы с молекулярным весом от 400 до 8000 г/моль. Под «молекулярным весом» или «молярным весом» в данном документе всегда понимают средний молекулярный вес  $M_n$ .

Также особенно пригодными являются так называемые полиоксипропилендиолы или -триолы с терминальными EO-группами (этиленоксидными группами («EO-endcapped»). Последними являются специальные полиоксипропиленполиоксиэтиленполиолы, которые получают, например, тем, что чистые полиоксипропиленполиолы после окончания полипропоксилирования алкоксилируют с этиленоксидом, и поэтому характеризуются первичными гидроксильными группами.

- Простые полиэфирполиолы, привитые стирол-акрилонитрилом, как, например, выпускаемые фирмой Bayer под названием Lupranol.

- Сложные полиэфирполиолы, полученные, например, из двух-, трехатомных спиртов, как, например, 1,2-этандиол, диэтиленгликоль, 1,2-пропандиол, дипропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, глицерин, 1,1,1-триметилпропан или смеси названных спиртов, с органическими дикарбоновыми кислотами или их ангидридами или сложными эфирами, как, например, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пробковая кислота, себациновая кислота, додекандикарбоновая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, фталевая кислота, изофталевая кислота, терефталевая кислота и гексагидрофталевая кислота или смеси названных кислот, а также сложные полиэфирполиолы из лактонов, как, например,  $\epsilon$ -капролактон.

- Поликарбонатполиолы, которые становятся доступны благодаря превращению выше названных - используемых для синтеза сложных полиэфирполиолов - спиртов с диалкилкарбонатами, диарилкарбонатами или фосгеном.

- Полиакрилат- и полиметакрилатполиолы.

- Полигидрокситерминированные (с концевыми гидроксильными группами) полибутадиеполиолы, как, например, такие, которые получают путем полимеризации 1,3-бутадиена и аллилового спирта.

- Полигидрокситерминированные (с концевыми гидроксильными группами) сополимеры акрилонитрила и полибутадиена, которые могут быть получены, например, из эпоксидов или аминспиртов и карбокситерминированных сополимеров акрилонитрила и полибутадиена (коммерчески доступных под названием Nucar<sup>®</sup> СТВN от фирмы Hanse Chemie).

Эти названные полиолы характеризуются средним молекулярным весом 250-30000 г/моль, в частности, 1000-30000 г/моль, и средней ОН-функциональностью в области от 1,6 до 3.

Дополнительно к этим названным полиолам для получения полиуретанового полимера могут быть совместно использованы низкомолекулярные двух- или

многоатомные спирты, как, например, 1,2-этандиол, 1,2- и 1,3-пропандиол, неопентилгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, изомеры дипропиленгликоля и трипропиленгликоля, изомеры бутандиола, пентандиола, гександиола, гептандиола, октандиола, нонандиола, декандиола, ундекандиола, 1,3- и 1,4-циклогександиметанол, гидрированный бисфенол А, димеры жирных спиртов, 1,1,1-триметилолэтан, 1,1,1-триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, сахарные спирты и другие многоатомные спирты, низкомолекулярные продукты алкоксилирования вышеназванных двух- и многоатомных спиртов, а также смеси вышеназванных спиртов.

В качестве полиизоцианатов для получения полиуретанового полимера, содержащего такие изоцианатные группы, используют коммерчески доступные полиизоцианаты. В качестве примера следовало бы упомянуть следующие, в химии полиуретанов наиболее известные полиизоцианаты:

2,4- и 2,6-толуилنديизоцианат (ТДИ/TDI) и любые смеси этих изомеров, 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ/MDI), изомеры положения дифенилметандиизоцианата, 1,3- и 1,4-фенилендиизоцианат, 2,3,5,6-тетраметил-1,4-диизоцианатобензол, 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГДИ/HDI), 2-метилпентаметил-1,5-диизоцианат, 2,2,4- и 2,4,4-триметил-1,6-гексаметилендиизоцианат (ТМДИ/TMDI), 1,12-додекаметилендиизоцианат, циклогексан-1,3- и -1,4-диизоцианат и любые смеси этих изомеров, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометил-циклогексан (=изофорондиизоцианат или ИФДИ/IPDI), пергидро-2,4'- и -4,4'-дифенилметандиизоцианат (ГМДИ/HMDI), 1,4-диизоцианато-2,2,6-триметилциклогексан (ТМЦДИ/TMCDI), м- и п-ксилилендиизоцианат (КДИ/XDI), 1,3- и 1,4-тетраметилксилилендиизоцианат (ТМКДИ/TMXDI), 1,3- и 1,4-бис-(изоцианатометил)-циклогексан, а также олигомеры и полимеры вышеназванных диизоцианатов, а также любые смеси вышеназванных диизоцианатов. Особенно предпочтительными являются МДИ, ТДИ, ГДИ и ИФДИ, а также их смеси. Наиболее предпочтительны МДИ и ТДИ, а также их смеси.

В предпочтительной форме выполнения полиуретановый полимер, содержащий изоцианатные группы, является блокированным. При этом блокирование происходит посредством превращения полиуретанового полимера, содержащего изоцианатные группы, с блокирующим средством. Это превращение предпочтительно происходит вследствие того, что полиуретановый полимер, содержащий изоцианатные группы, смешивают в стехиометрическом соотношении, в расчете на содержание изоцианатных групп, с блокирующим средством, и при температуре 20-120°C ведут реакцию до тех пор, пока больше практически не окажется никаких свободных изоцианатных групп. Если нужно, можно использовать катализатор, например, соединение олова или соединение висмута. Примером пригодных блокирующих средств являются фенолы, как, например, фенол, крезол, ксиленол, п-этилфенол, о-изопропилфенол, п-трет-бутилфенол, п-трет-октилфенол, нонилфенол, додецилфенол, тимол, п-нафтол, п-нитрофенол, п-хлорфенол, 2-пиридинол; углеводородные смолы, содержащие фенольные группы, как, например, кумарон-инденные смолы, нефтяные смолы, терпеновые смолы; спирты, как, например, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, 2-бутанол, изобутанол, этиленгликоль, простой метиловый эфир этиленгликоля (метил-целлозольв) (Methyl-Cellosolve<sup>®</sup>), простой бутиловый эфир этиленгликоля (бутил-целлозольв) (Butyl-Cellosolve<sup>®</sup>), простой фениловый эфир этиленгликоля (фенил-целлозольв) (Phenyl-Cellosolve<sup>®</sup>), простой монометиловый эфир диэтиленгликоля (метил-карбитол) (Methyl-Carbitol<sup>®</sup>), простой монобутиловый эфир диэтиленгликоля (бутил-карбитол) (Butyl-Carbitol<sup>®</sup>), бензиловый спирт, фурфуроловый

спирт, циклогексанол; 1,3-дикарбонильные соединения, как, например, диметилмалонат, диэтилмалонат, диэтилметилмалонат, этилацетоацетат, 2,4-пентандион; меркаптаны, как, например, бутилмеркаптан, гексилмеркаптан, додецилмеркаптан, тиофенол, 2-меркаптопиридин; амиды карбоновых кислот как, например, ацетамид, ацетанилид, ацетанизид, бензамид; имиды карбоновых кислот, как, например, сукцинимид, малеимид; амины, как, например, диизопропиламин, дициклогексиламин, N-трет.бутил-N-бензиламин, 2,6-диметилпиперидин, дифениламин, фенилнафтиламин, анилин, 9H-карбазол; азотные гетероциклы, как, например, имидазол, 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, бензимидазол, пиразол, 3,5-диметилпиразол, 1,2,4-триазол, бензотриазол; мочевины, как, например, мочеви́на, тиомочеви́на, имидазолидин-2-он; альдоксимы, как, например, формальдоксим, ацетальдоксим; кетоксимы, как, например, метилэтилкетоксим, метилизопропилкетоксим, метилизобутилкетоксим, метиламилкетоксим, диизопропилкетоксим, циклогексанооксим; лактамы, как, например, ε-капролакта́м, δ-валеролакта́м, γ-бутиролакта́м, β-пропиолакта́м; ими́ны, как, например, этиленими́н; N-гидроксисукцинимид; 2-бензоксазо́н; 1,3-бензоксази́н-2,4-дион; бисульфиты, как, например, бисульфит натрия, бисульфит калия; а также другие блокирующие средства, которые названы в обеих обзорных статьях D.A. Wicks, Z.W. Wicks, Jr., "Blocked Isocyanates", представленных в журнале "Progress in Organic Coatings" 36 (1999), 148-172 и "Progress in Organic Coatings" 41 (2001), 1-83. В качестве блокирующих средств предпочтительны фенолы, углеводородные смолы, спирты, оксимы, азотные гетероциклы, 1,3-дикарбонильные соединения, амины и лактамы. Особенно предпочтительными являются метилэтилкетоксим, метилизобутилкетоксим, пиразол, 3,5-диметилпиразол, 1,2,4-триазол, бензотриазол, диметилмалонат, диэтилмалонат, диизопропиламин, дициклогексиламин, N-трет.бутил-N-бензиламин, а также ε-капролакта́м.

Полиуретановая композиция содержит в качестве отвердителя **В** отвердитель, содержащий по отношению к изоцианатам реакционноспособные группы и существующий в заблокированной форме, причем блокирование может быть химической или физической природы. Примером пригодных химически заблокированных отвердителей являются полиамины, связанные с металлом комплексными связями, в частности, комплексные соединения метилендианилина (МДА/MDA) и хлорида натрия. Такие комплексные соединения обычно описывают брутто-формулой  $(MDA)_3 \cdot NaCl$ . Пригодный тип получен в виде дисперсии в диэтилгексилфталате под торговой маркой Caytur<sup>®</sup>21 от фирмы Crompton Chemical. Комплекс разлагается при нагревании до 80-160°C со скоростью, увеличивающейся при повышении температуры, вследствие чего метилендианилин высвобождается в качестве активного отвердителя. Примером физически заблокированных отвердителей являются микрокапсулированные отвердители. Для использования в качестве отвердителей в микрокапсулированной форме в особенности пригодны двух- или многоатомные спирты, как, например, 1,2-этандиол, 1,2- и 1,3-пропандиол, неопентилгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, изомеры дипропиленгликоля и трипропиленгликоля, изомеры бутандиола, пентандиола, гександиола, гептандиола, октандиола, нонандиола, декандиола, ундекандиола, 1,3- и 1,4-циклогександиметанол, гидрированный бисфенол А, димеры жирных спиртов, 1,1,1-триметилпропан, 1,1,1-триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, сахарные спирты, низкомолекулярные продукты алкоксилирования вышеназванных двух- и многоатомных спиртов; короткоцепочечные сложные полиэфирполиолы, как, например, бис-гликолевый эфир

терефталевой кислоты; алифатические, циклоалифатические и ароматические аминоспирты, как, например, этаноламин, пропаноламин, бутаноламин, N-метилэтанолламин, диэтанолламин, триэтанолламин; гидразиды дикарбоновых кислот; алифатические полиамины, как, например, этилендиамин, 1,2- и 1,3-пропандиамин, 2-метил-1,2-пропандиамин, 2,2-диметил-1,3-пропандиамин, 1,3- и 1,4-бутандиамин, 1,3- и 1,5-пентандиамин, 1,6-гексаметилендиамин, 2,2,4- и 2,4,4-триметилгесаметилендиамин и их смеси, 1,7-гептандиамин, 1,8-октандиамин, 4-аминометил-1,8-октандиамин, 1,9-нонандиамин, 1,10-декандиамин, 1,11-ундекандиамин, 1,12-додекандиамин, метил-бис-(3-аминопропил)амин, 1,5-диамино-2-метилпентан (MPMD), 1,3-диаминопентан (DAMP), 2,5-диметил-1,6-гексаметилендиамин, диамины димеров жирных кислот; циклоалифатические полиамины, как, например, 1,2-, 1,3- и 1,4-диаминоциклогексан, бис-(4-аминоциклогексил)-метан, бис-(4-амино-3-метилциклогексил)-метан, бис-(4-амино-3-этилциклогексил)-метан, бис-(4-амино-3,5-диметилциклогексил)-метан, 1-амино-3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексан (=изофорондиамин или ИФДА/IPDA), 2- и 4-метил-1,3-диаминоциклогексан и их смеси, 1,3- и 1,4-бис-(аминометил)циклогексан, 1-циклогексиламино-3-аминопропан, 2,5(2,6)-бис-(аминометил)-бицикло[2.2.1]гептан (NBDA, получен Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-бис-(аминометил)-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан, 1,4-диамино-2,2,6-триметилциклогексан (TMCD), 3,9-бис-(3-аминопропил)-2,4,8,10-тетраокса-спиро[5.5]ундекан, 1,3- и 1,4-ксилилендиамин; алифатические полиамины, содержащие простые эфирные группы, как, например, бис-(2-аминоэтил)(простой)эфир, 4,7-диоксиадекан-1,10-диамин, 4,9-диоксиадодекан-1,12-диамин и их высшие олигомеры, полиалкилен-полиамины с теоретически двумя или тремя аминогруппами, полученные, например, под названием Jeffamine® (получены от Huntsman Chemicals); ароматические полиамины, как, например, метилендианилин, диаминодифениловый простой эфир, диаминодифенилсульфон, изомеры фенилендиамина, аминодифениламин. Предпочтительными являются названные алифатические, циклоалифатические и ароматические полиамины.

Микрокапсулирование этих отвердителей может проводиться по одному из распространенных способов, например, посредством струйной сушки, полимеризации на границе раздела фаз, коацервации, способа обмена или центрифугирования, способа в кипящем слое, капсулирования в вакууме, электростатического микрокапсулирования. Полученные таким образом микрокапсулы имеют размер частиц от 0,1 до 100 микрометров, предпочтительно 0,3-50 микрометров. Размер микрокапсул рассчитывают таким образом, что они при нагревании, с одной стороны, эффективно открываются, и, с другой стороны, после отверждения сохраняют оптимальную гомогенность и тем самым когезионную прочность клея. Далее, они не могут оказывать вредного влияния на адгезионные свойства клея. В качестве материала для оболочки капсул используют полимеры, которые не растворимы в капсулирующемся отвердителе и характеризуются температурой плавления от 40 до 200°C. Примерами пригодных полимеров являются углеводородные воски, полиэтиленовый воск, сложноэфирный воск, сложные полиэфиры, полиамиды, полиакрилаты, полиметакрилаты или смеси нескольких таких полимеров.

В предпочтительной форме выполнения в полиуретановой композиции присутствует как полиуретановый полимер, содержащий изоцианатные группы, так и отвердитель в блокированной форме.

Во второй форме выполнения однокомпонентный реакционноспособный клей представляет собой полиуретановую композицию из полиола и одного

диспергированного в нем блокированного изоцианатного отвердителя. Она (композиция) отличается тем, что в качестве смолы **A**, вступающей в полиреакции, содержит полиол или смесь полиолов и в качестве отвердителя **B**, содержащего изоцианатные группы, содержит закапсулированный изоцианат.

5 В третьей форме выполнения однокомпонентный реакционноспособный клей представляет собой акрилатную композицию. Она (композиция) отличается тем, что в качестве смолы **A**, вступающей в полиреакции, содержит, по меньшей мере, один мономер, содержащий двух- или многоатомные акриловые или метакриловые группы, а также, по меньшей мере, один мономер, содержащий монофункциональные акриловые или метакриловые группы. Примерами пригодных мономеров, содержащих двух- или многоатомные акриловые или метакриловые группы, являются акрилаты и метакрилаты алифатических простых полиэфирполиуретанов и сложных полиэфирполиуретанов, простые полиэфиры, сложные полиэфиры, новолаки, двух- и многоатомные алифатические, циклоалифатические и ароматические спирты, гликоли и фенолы. Примерами мономеров, содержащих монофункциональные акриловые или метакриловые группы, являются метилакрилат и -метакрилат, этилакрилат и -метакрилат, гексилакрилат и -метакрилат, додецилакрилат и -метакрилат, тетрагидрофурфурилакрилат и -метакрилат, а также содержащие гидроксильные группы акрилаты и метакрилаты как 2-гидроксиэтилакрилат и -метакрилат и 2-гидроксипропилакрилат и -метакрилат.

В качестве отвердителя **B** акрилатная композиция содержит термический инициатор полимеризации акрилатных и метакрилатных мономеров, который существует в блокированной форме. Примерами пригодных термических инициаторов являются диацилпероксиды, как, например, пероксид бензоила, пероксид лаурила и пероксид деканоила; пероксидкарбонаты, как, например, дипропилпероксидкарбонаты; пероксиоксалаты как ди-трет.бутилпероксиоксалат; гипонитриты как ди-трет.бутилгипонитрит. Предпочтителен пероксид бензоила. Блокированный термический инициатор, в частности, пероксид бензоила, предпочтительно существует в микрокапсулированной форме. Получение микрокапсулированных органических пероксидов описано, например, в европейском патенте EP 0730493 B1.

В четвертой форме выполнения однокомпонентный реакционноспособный клей представляет собой эпоксидную композицию. Она (композиция) отличается тем, что в качестве смолы **A**, вступающей в полиреакции, она содержит, по меньшей мере, один полиэпоксид. Примерами пригодных полиэпоксидов являются простые диглицидиловые или полиглицидиловые эфиры многоатомных алифатических, циклоалифатических или ароматических спиртов, полиалкиленгликолей, фенолов, как, например, бисфенол А или продуктов конденсации фенолов с формальдегидом, которые получают в кислых условиях, как, например, фенольные новолаки и крезольные новолаки; сложные полиглицидиловые эфиры многоосновных карбоновых кислот; а также N-глицидил-производные аминов, амидов и гетероциклических азотных оснований. Глицидиллизованные новолаки, гидантоины, аминокфенолы, бисфенолы или ароматические диамины являются предпочтительными. Кроме того, в ней содержатся аддукты жидких эпоксидных смол с реактивными жидкими каучуками.

В качестве отвердителя **B** эпоксидная композиция содержит отвердитель, который содержит реактивные группы по отношению к эпоксидам и который находится в блокированной форме или в кристаллическом виде в качестве соединения, плохо растворимого в эпоксидах. Примерами пригодных отвердителей являются амины, как,

например, алифатические, циклоалифатические, ароматические или арилифатические, предпочтительно первичные или вторичные, амины и полиамины; аддукты и продукты полиалкоксилрования полиаминов; полиалкиленгликоли с терминальными аминными группами; аддукты монофенолов или полифенолов с полиамидами; полиамиды, особенно такие, которые происходят от алифатических полиаминов и димеризованных или тримеризованных жирных кислот; полисульфиды; анилинформальдегиды; многоатомные фенолы; многоосновные карбоновые кислоты и их ангидриды. Предпочтительными отвердителями являются так называемые латентные отвердители, как, например, дициандиамида, уроны, полученные путем блокирования изоцианатов с аминами, диуроны, имидазолы и комбинации этих соединений с дициандиамидами.

Далее однокомпонентный реакционноспособный клей содержит присадку D. В качестве пригодных присадок используют, например, следующие вспомогательные средства и добавки:

Пластификаторы, например сложные эфиры органических карбоновых кислот или их ангидридов, фталаты, например диоктилфталат или диизодецилфталат, адипинаты, например диокиладипинат, себацинаты, органические сложные эфиры фосфорных и сульфоновых кислот, полибутены и другие, не реагирующие с изоцианатами соединения; реактивные разбавители и сшиватели, например, многоатомные спирты, полиамины, полиальдимины, поликетимины или алифатические изоцианаты, например, 1,6-гексаметилендиизоцианат, 2,2,4- и 2,4,4-триметил-1,6-гексаметилендиизоцианат, 1,12-додекаметилендиизоцианат, циклогексан-1,3- и -1,4-диизоцианат и любые смеси этих изомеров, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (=изофорондиизоцианат или ИФДИ/ИРДИ), пергидро-2,4'- и -4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,3- и 1,4-тетраметилсилилендиизоцианат, изоцианураты этих изоцианатов, олигомеры и полимеры этих изоцианатов, а также их аддукты с полиолами; неорганические и органические наполнители, например, размолотый или осажденный карбонат кальция, который в случае необходимости покрыт стеаратами, в частности, тонкодисперсный покрытый карбонат кальция, сажа, каолин, оксид алюминия, кремневая кислота и порошок ПВХ или полые шарики; волокна, например, из полиэтилена; пигменты; катализаторы для реакций изоцианатных групп, например, олово-органические соединения, как, например, дибутилоловодиацетат, дибутилоловодилаурат, диоктилоловодикарбоксилат, дибутилоловодихлорид; дибутилоловодиацетилацетонат, сложный тиоэфир алкилолова, висмут-органические соединения или комплексы висмута, третичные амины, как, например, простой диморфолиндиэтиловый эфир; полиальдимины, поликетимины или полиоксазолидины; катализаторы для гидролиза альдиминных, кетиминных и оксазолидиновых групп, например, органические карбоновые кислоты, как, например, бензойная кислота или салициловая кислота, органические ангидриды карбоновых кислот, как, например, ангидрид фталевой кислоты или ангидрид гексагидрофталевой кислоты, сложные силиловые эфиры органических карбоновых кислот, органические сульфокислоты, как, например, толуолсульфокислота или 4-додецилбензолсульфокислота, или другие органические или неорганические кислоты, или смеси вышеназванных кислот; катализаторы для реакций эпоксидных групп, как, например, салициловая кислота, дициандиамида, третичные амины или четвертичные аммониевые соединения, основания Манниха, имидазолы, а также трифторид бора или его комплексы с органическими соединениями, как простые эфиры и амины, в случае необходимости в блокированной форме; катализаторы для ускорения

полимеризации акрилатов, например, третичные амины, как, например, N,N-диметиланилин, N,N-диметил-п-толуидин, N,N-диметилбензиламин и N-алкилморфолин, тиомочевины, как, например, 1,3-диэтилтиомочевина, или комплексы или соли никеля, кобальта и меди, а также комбинации этих катализаторов;

5 модификаторы реологии как, например, загустители или средства для тиксотропии, например, соединения мочевины, полиамидные воски, бентониты или пирогенные кремневые кислоты, промоторы адгезии, в частности, силаны, как, например, алкилсиланы, эпоксиалкилсиланы, винилсиланы, альдиминоалкилсиланы,

10 метакрилоксиалкилсиланы и изоцианатоалкилсиланы, а также олигомерные формы этих силанов; воски; осушители, например, п-тосилизоцианат и другие реактивные изоцианаты, сложный эфир ортомуравьиной кислоты, оксид кальция или молекулярные сита; стабилизаторы против тепла, света и УФ-излучения; антипирены;

15 поверхностно-активные вещества, например, сшиватели, средства, способствующие растеканию, средства, способствующие вентиляции, или антивспениватели; фунгициды или вещества, замедляющие рост грибов; а также другие вещества, традиционно используемые в реакционноспособных клеях. Специалисту понятно, какие вспомогательные вещества и добавки пригодны для каждой формы выполнения

20 реакционноспособного клея.

Такие однокомпонентные клеи просты в применении. Благодаря блокированию смолы и/или отвердителя они исключительно стабильны при хранении. В предпочтительных формах выполнения благодаря блокированию смолы **A** и/или отвердителя **B** они не восприимчивы к влаге. Они характеризуются хорошими

25 механическими свойствами, причем эти свойства регулируются в широкой области.

#### Примеры реактивных клеев: двухкомпонентные системы

У двухкомпонентных систем компоненты должны храниться отдельно друг от друга и при использовании целенаправленно высвободиться. Реакционноспособный

30 клей при этом состоит из смолы и отвердителя.

Для хорошего смешивания компонентов необходима вязкость <7000 мПа·с. Вязкость может регулироваться путем повышения температуры. Это повышение температуры может осуществляться, например, путем наложения микроволн или индукции, поглощение энергии может улучшаться с помощью абсорбирующих частиц

35 в клеевой композиции, например, электропроводящих частиц или наномикроскопических ферритов, как это уже описано выше на примерах для однокомпонентных систем.

Стабильные при хранении реакционноспособные клеи, существующие в виде

40 отдельных компонентов, могут быть основаны, например, на следующем.

#### 1) Эпоксидные смолы и отвердители

В качестве эпоксидной смолы для этого могут быть использованы любые эпоксидные смолы; предпочтительно эпоксидная смола содержит, по меньшей мере, 2

45 эпоксидные группы в молекуле. Пригодными эпоксидными смолами, в частности, являются таковые с более чем одной эпоксидной группой, β-метилглицидильной группой или 2,3-эпоксициклопентильной группой, которые связаны с гетероатомом, например, серой, но предпочтительно с кислородом или азотом, в частности, бис(2,3-эпоксициклопентиловый) простой эфир, диглицидиловый или полиглицидиловый

50 простой эфир многоатомных алифатических или ароматических спиртов, как, например, бутан-1,4-диол, или полиалкиленгликолей, как, например, полипропиленгликоль; диглицидиловый или полиглицидиловый простой эфир циклоалифатических полиолов, как, например, 2,2-бис(4-гидрокси-

циклогексил)пропан; диглицидиловый или полиглицидиловый простой эфир многоатомных фенолов, как, например, резорцин, бис(п-гидроксифенил)метан, 2,2-бис(п-гидроксифенил)пропан (бисфенол-А), 2,2-бис(4'-гидрокси-3',5'-дибромфенил)пропан и 1,1,2,2-тетракис(п-гидроксифенил)этан, или продукты конденсации фенолов с формальдегидом, которые получают в кислых условиях, как фенольные новолаки и крезольные новолаки, а также ди(β-метилглицидиловый) или поли(β-метилглицидиловый) простой эфир упомянутых многоатомных спиртов и фенолов. Кроме того, пригодны сложные полиглицидиловые эфиры многоосновных карбоновых кислот, как, например, фталевая кислота, терефталевая кислота, тетрагидрофталеваая кислота и гексагидрофталеваая кислота, N-глицидил-производные аминов, амидов и гетероциклических азотных оснований, как, например, N,N-диглицидиланилин, N,N-диглицидилтолуидин, N,N,O-триглицидил-п-аминофенол, N,N,N',N'-тетраглицидил-бис(п-аминофенил)метан и триглицидилизоцианурат.

Глицидилизированные новолаки, гидантоины, аминофенолы, бисфенолы или ароматические диамины являются предпочтительными группами эпоксидных смол. Предпочтительные композиции содержат в качестве смолы также глицидилизированный крезольный новолак, простой диглицидиловый эфир бисфенола А или простой диглицидиловый эфир бисфенола А, который, например, предварительно удлинен бисфенолом А, димерными жирными кислотами или их смесью, а также их смеси с алифатическими простыми диглицидиловыми эфирами.

Возможными эпоксидными отвердителями являются кислые или основные соединения. Примерами пригодных отвердителей являются амины, как, например, алифатические, циклоалифатические, ароматические или арилифатические, предпочтительно первичные или вторичные, амины, как, например, этилендиамин, гексаметилендиамин, триметилгексаметилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, N,N-диметил-пропилен-1,3-диамин, N,N-диэтил-пропилен-1,3-диамин, 2,2-бис(4'-аминоциклогексил)пропан, 3,5,5-триметил-3-аминометил-циклогексиламин (изофорондиамин), м-фенилендиамин, п-фенилендиамин, бис(4-аминофенил)метан, бис(4-аминофенил)сульфон и м-ксилилендиамин; аддукты полиалкиленполиаминов, например, диэтилентриамин или триэтилентетрамин с акрилонитрилом или моноэпоксидами, как, например, этиленоксид или пропиленоксид; полиалкиленгликоли с концевыми аминогруппами, например, полученные под названием JEFFAMINE<sup>®</sup> (Huntsman); аддукты полиаминов, как, например, диэтилентриамин или триэтилентетрамин, с полиэпоксидами, как простой диглицидиловый эфир бисфенола А, полученные с избытком этих полиаминов; аддукты монофенолов или полифенолов с полиамидами; полиамиды, особенно такие, которые происходят от алифатических полиаминов, как, например, диэтилентриамин или триэтилентетрамин, и димеризованных или тримеризованных жирных кислот (например, Versamide<sup>®</sup> из димеризованной линолевой кислоты); полисульфиды, например, полученные под названием TIOKOL<sup>®</sup>; анилинформальдегиды; многоатомные фенолы, например резорцин, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан или фенол-формальдегидные смолы (новолаки); многоосновные карбоновые кислоты и их ангидриды, например ангидрид фталевой кислоты, ангидрид тетрагидрофталеваая кислоты, ангидрид гексагидрофталеваая кислоты, ангидрид 4-метилгексагидрофталеваая кислоты, ангидрид 3,6-эндометилен-тетрагидрофталеваая кислоты, ангидрид 4-метил-3,6-эндометилен-4-тетрагидрофталеваая кислоты (метилнадиковый ангидрид), ангидрид янтарной кислоты, ангидрид адипиновой кислоты, ангидрид триметиладипиновой кислоты,

ангидрид себациновой кислоты, ангидрид малеиновой кислоты, ангидрид додецил-янтарной кислоты, диангидрид пиромеллитовой кислоты, ангидрид тримеллитовой кислоты, диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты или смеси ангидридов. Амины и полиаминоамиды являются предпочтительными отвердителями.

5 Композиция также может содержать ускорители или катализаторы отверждения. Примерами являются: третичные амины или четвертичные аммониевые соединения, основания Манниха, как, например, 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол, бензилдиметиламин, 2-этил-4-метилимидазол, монофенолы или полифенолы, как, например, фенол и бисфенол А, салициловая кислота, дициандиамид, трифторид бора и его комплексы с органическими соединениями, как, например, простые эфиры и амины, например,  $\text{BF}_3$ -моноэтиламин и  $\text{BF}_3$ -ацетоацетанилид, фосфорная кислота, а также трифенилфосфин. Третичные амины, основания Манниха и имидазолы являются предпочтительными.

15 Также смола далее может содержать вещества, улучшающие вязкость, как, например, полибутадиены с концевыми карбоксильными группами, как, например, сополимеры полибутадиена и акрилонитрила с концевыми карбоксильными группами, реактивные жидкие каучуки, полученные путем превращения (простых) полиэфирдиизоцианатов с дифенолами или гидроксипроксиэпоксидными соединениями, или частицы ядро-оболочка, а также средства, способствующие тиксотропии, например на основе производных мочевины в недиффундирующем материале-носителе. Предпочтительно это средство, способствующее тиксотропии, в качестве материала-носителя содержит блокированный полиуретановый преполимер. Получение таких производных мочевины и материалов-носителей детально описано в европейской заявке EP 1152019 A1.

2) Полиизоцианаты и полиольные или полиаминные отвердители

Пригодными системами являются, например, следующие:

30 - Полиоксипропиленполиолы, также называемые простыми полиэфирполиолами, которые являются продуктами полимеризации этиленоксида, 1,2-пропиленоксида, 1,2-или 2,3-бутиленоксида, тетрагидрофурана или их смесей, в случае необходимости заполимеризованные с помощью молекулы инициатора с двумя или тремя активными атомами Н, как, например, вода или соединения с двумя или тремя ОН-группами. Могут быть использованы как полиоксипропиленполиолы, характеризующиеся низкой степенью ненасыщенности (измеренной согласно ASTM D-2849-69 и приведенной в миллиэквивалентах ненасыщенности на грамм полиола (мэкв/г)), полученные, например, с помощью так называемых катализаторов двойных металл-цианидных комплексов (DMC-катализаторы), так и полиоксипропиленполиолы с высокой степенью ненасыщенности, полученные, например, с помощью анионных катализаторов, как, например, NaOH, KOH или алкоголяты щелочных металлов.

45 Специально пригодными являются полиоксипропилендиолы и -триолы со степенью ненасыщенности ниже 0,02 мэкв/г и с молекулярным весом в области 1000-30000 г/моль, полиоксибутилендиолы и -триолы, полиоксипропилендиолы и -триолы с молекулярным весом от 400 до 8000 г/моль, а также полиоксипропилендиолы или -триолы с терминальными этиленоксидными группами (так называемые «EO-endcapped»). Последними являются специальные полиоксипропиленполиоксиэтиленполиолы, которые получают, например, тем, что чистые полиоксипропиленполиолы после окончания полипропоксилирования алкоксилируют с этиленоксидом, и поэтому они характеризуются первичными гидроксильными группами.

- Полигидрокситерминированные (с концевыми гидроксильными группами) полибутадиенполиолы, как, например, такие, которые получают путем полимеризации 1,3-бутадиена и аллилового спирта;

- Простые полиэфирполиолы, привитые стирол-акрилонитрилом, как, например, выпускаемые фирмой Bayer под названием Lupranol.

- Полигидрокситерминированные (с концевыми гидроксильными группами) сополимеры акрилонитрила и полибутадиена, которые могут быть получены, например, из карбокситерминированных сополимеров акрилонитрила и

полибутадиена (коммерчески доступных под названием Nusar<sup>®</sup> CTBN от фирмы Hanse Chemie) и эпоксидов или аминоспиртов;

- Сложные полиэфирполиолы, полученные, например, из двух-, трехатомных спиртов, как, например, 1,2-этандиол, диэтиленгликоль, 1,2-пропандиол, дипропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол,

неопентилгликоль, глицерин, 1,1,1-триметилпропан или смеси названных спиртов, с органическими дикарбоновыми кислотами или их ангидридами или сложными эфирами, как, например, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пробковая кислота, себациновая кислота, додекандикарбоновая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, фталевая кислота, изофталевая кислота, терефталевая кислота и гексагидрофталевая кислота или смеси названных кислот, а также сложные полиэфирполиолы из лактонов, как, например,  $\epsilon$ -капролактон.

- Поликарбонатполиолы, которые становятся доступны благодаря превращению выше названных - используемых для синтеза сложных полиэфирполиолов - спиртов с диалкилкарбонатами, диарилкарбонатами или фосгеном.

Предпочтительными изоцианат-реактивными полимерами являются ди- или многофункциональные полиолы с ОН-эквивалентным весом от 600 до 6000 г/ОН-эквивалент, в частности, от 600 до 4000 г/ОН-эквивалент, предпочтительно от 700 до 2200 г/ОН-эквивалент. Далее предпочтительны полиолы, выбранные из группы, включающей полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, блоксополимеры полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля, полибутиленгликоли, полибутадиены с концевыми гидроксильными группами, сополимеры полибутадиена и акрилонитрила с концевыми гидроксильными группами, синтетические каучуки с концевыми гидроксильными группами и смеси этих названных полиолов.

Далее, в качестве изоцианат-реактивных полимеров также могут использоваться аминотерминированные (с концевыми аминогруппами) ди- или многофункциональные простые полиэтилен-эфиры, простые полипропилен-эфиры, простые полибутилен-эфиры, полибутадиены, сополимеры полибутадиена и акрилонитрила (например, Nusar<sup>®</sup> CTBN от фирмы Hanse Chemie), а также другие аминотерминированные (с концевыми аминогруппами) синтетические каучуки или смеси названных компонентов.

Далее возможно, что изоцианат-реактивные полимеры могут быть с удлиненной цепью, которые могут быть получены известным специалисту родом и способом по реакциям полиаминов, полиолов и полиизоцианатов, в частности, из диаминов, диолов и диизоцианатов.

В качестве изоцианат-реактивных полимеров предпочтительны полиолы с молекулярным весом от 600 до 6000 г/моль, выбранные из группы, включающей полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, блоксополимеры полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля, полибутиленгликоли, полибутадиены с концевыми гидроксильными группами, сополимеры полибутадиена и акрилонитрила с концевыми

гидроксильными группами, а также их смеси.

В качестве изоцианат-реактивных полимеров особенно предпочтительны  $\alpha,\omega$ -полиалкиленгликоли с  $C_2$ - $C_6$ -алкиленовыми группами, которые заканчиваются

5

амино-, тиольными или, предпочтительно, гидроксильными группами. Особенно

10

предпочтительны полипропиленгликоль и полибутиленгликоль.

В качестве полиизоцианатов пригодными являются диизоцианаты, триизоцианаты или тетраизоцианаты, в частности ди- или триизоцианаты. Предпочтительны диизоцианаты.

В качестве диизоцианатов пригодны алифатические, циклоалифатические, ароматические или арилифатические диизоцианаты, в частности, коммерчески доступные продукты, как, например, метилendifенилдиизоцианат (МДИ/MDI), гексаметилендиизоцианат (ГДИ/HDI), толуолдиизоцианат (ТДИ/TDI), толидиндиизоцианат (ТОДДИ/TODI), изофорондиизоцианат (ИФДИ/IPDI),

15

триметилгексаметилендиизоцианат (ТМДИ/TMDI), 2,5- или 2,6-бис-(изоцианатометил)-бицикло[2.2.1]гептан, 1,5-нафталиндииизоцианат (НДИ/NDI), дициклогексилметилдиизоцианат ( $H_{12}$ MDI), п-фенилендиизоцианат (ПФДИ/PPDI), м-тетраметилксилилендиизоцианат (ТМКДИ/TMXDI), а также их димеры.

Предпочтительными являются ГДИ, ИФДИ, ТМДИ, МДИ и ТДИ.

20

Пригодными триизоцианатами, в частности, являются тримеры или биуреты алифатических, циклоалифатических, ароматических или арилифатических диизоцианатов, в частности изоцианураты и биуреты диизоцианатов, описанных в

25

предыдущих абзацах.

Далее пригодны частицы твердых полиизоцианатов, дезактивированные на поверхности, которые описаны в публикации R.Blum, H.Schupp, в журнале "Progress in Organic Coatings" (1990) S.275-288.

30

3) Акрилаты и метакрилаты и микрокапсулированные радикальные инициаторы

Пригодные системы описаны, например, в международной заявке WO 02/070620 A1, а также в указанной там литературе. Они состоят из сложных эфиров метакриловой кислоты, как, например, метилметакрилат и тетрагидрофурфурилметакрилат, а также алифатических полиуретанакрилатов, подвергнутых превращению с акриловой кислотой эластомеров, как, например, сополимеры полибутадиена и акрилонитрила

35

(торговая марка NYGAR<sup>®</sup> VTBNX) или полимеры ядро-оболочка. Далее, пригодные системы, которые в основном состоят из смесей метакрилатов с эластомерами, описаны, например, в патентах США 3890407, США 4106971 и США 4263419. В качестве инициаторов особенно используют органические пероксиды, в частности

40

пероксид бензоила в комбинации с катализаторами, как, например, третичные амины и/или комплексы или соли переходных металлов. Примерами третичных аминов являются N,N-диметилбензиламин и N-алкилморфолин. Примерами комплексов или солей переходных металлов являются комплексы или соли никеля, кобальта и меди.

45

Получение микрокапсулированных радикальных инициаторов, как, например, пероксидов, описано, например, в европейском патенте EP 0730493 B1.

50

На фиг.3А и 3В изображена несущая часть 2 согласно изобретению в стойке 21 кузова. Несущая часть характеризуется каналами 5, которые могут быть наполнены клеем через отверстие для наполнения 7. Каналы 5 выходят через отверстия 8 на поверхность несущей части во внешнюю сторону по отношению к кузову, так что в этой области клей 4 выходит из несущей части. Клей заполняет в этой области полость 16 между несущей частью и кузовом и таким образом связывает несущую часть с кузовом. На чертежах клей представлен только в начальной фазе у выхода из

отверстий 8, если вносят больше клея, клей связывается с образованием гомогенной поверхности. В конце области несущей части 2 может располагаться уплотнение 10. Это уплотнение может быть самой несущей частью, то есть она в этой области специально отформована, так что практически нет расстояния до кузова, но может быть уплотнение из полимеров, которые обычно используют для уплотнения, например, из эластичного материала, полоски вспениваемого материала, и т.д. Вследствие этого для вклеивания несущей части в кузов может быть использован клей с низкой вязкостью. В качестве вспениваемых материалов могут быть использованы такие, которые описаны для фиг.1.

На фиг.4 изображена следующая несущая часть 2 согласно изобретению. В этой форме выполнения несущая часть характеризуется каналами 6, которые расположены на или в области поверхности несущей части. Они могут характеризоваться различными расстояниями до кузова. Через отверстие для наполнения 9, которое здесь расположено в кузове в области каналов несущей части 2, клей 4 может быть введен в полость 16 между несущей частью и кузовом. Он распределяется в области канала 6 и в областях, которые находятся на расстоянии от кузова. В конце области несущей части 2 может располагаться уплотнение 11. Это уплотнение может быть самой несущей частью, то есть оно в этой области специально отформовано, так что практически нет расстояния до кузова, но может быть уплотнение из полимеров, которые обычно используют для уплотнения, например, из эластичного материала, полоски вспениваемого материала, клеобразного материала и т.д.

В качестве клеобразного материала могут быть использованы материалы, которые ранее описаны для реакционноспособных клеев, однако также и такие, которые не отверждаются. Клеобразный материал предпочтительно получают на основе полиуретана, эпоксидов, эпоксид-полиуретановых гибридов, синтетического каучука, ПВХ и т.д., и подбирают таким образом, что он характеризуется хорошей адгезией к поверхности полимера, а также к металлической поверхности, в частности, к стальной, алюминиевой поверхности, которые могут быть им обработаны. Предпочтительно клеобразный материал имеет хорошую адгезию к смазанной маслом стали, чтобы предотвратить коррозию в области между сталью и уплотнением. Однако предпочтительно в качестве клеобразного материала используют клей, который ранее описан для реакционноспособных клеев. Материал для этого характеризуется небольшой степенью расширения, например 10-100%, предпочтительно 10-50%, чтобы гарантировать корректную запрессовку «веревки» и уплотнений. Также может быть использована комбинация ранее описанных вспениваемых материалов и клеобразных материалов.

Материал может быть нанесен вручную или автоматически с помощью робота в виде непрерывной «нити». Предпочтительно «нить клея» при монтаже кузова наносится на несущую часть, незадолго до закрытия полости и приваривания части. Но клеобразный материал также может быть нанесен на кузов, т.е., например, на листовую сталь, и только тогда вставляют несущую часть. При соединении части кузова «нить клея» запрессовывается между несущей частью и кузовом, и таким образом получается уплотнение. Затем клеобразный материал может отверждаться в следующих стадиях процесса, как описано далее. Однако уплотнение также может быть получено без отвержденного клеобразного материала, так что клей также перед нанесением покрытия на кузов может быть введен в полость между кузовом и несущей частью, и клей отверждается в процессе сушки покрытия. Клеобразный материал предпочтительно имеет вязкость от низкой до средней, 100-1500 Па·с, при

температуре 40-60°C, чтобы облегчить обработку и обеспечить хорошее запрессовывание при монтаже кузова и несущей части. При комнатной температуре в области 10-30°C вязкость предпочтительно должна быть от средней до высокой, и лежит в области 500-5000 Па·с. Это нужно, чтобы достичь и обеспечить хорошее  
5 уплотнение, чтобы впрыскиваемый клей не вытекал через уплотнение или клей не вымывался при нанесении покрытия на кузов. В процессе сушки при покрытии кузова клеобразный материал должен сохранять свои свойства.

В качестве вспениваемых материалов могут быть использованы любые материалы,  
10 которые описаны для фиг.1. На чертеже представлен вспениваемый материал в качестве уплотнения 11. Он вспенивается в процессе сушки после покрытия кузова и герметизирует внутренние пространства между несущей частью и кузовом, определяемые через каналы 6. Вследствие этого также могут использоваться клеи с  
15 низкой вязкостью для вклеивания несущей части в кузов. В кузове может быть расположено выходное отверстие 12. Оно помогает простым способом определить, когда достаточное количество клея было введено в промежуточное пространство, наблюдая, когда клей выходит из отверстия 12. Поэтому это отверстие 12  
20 расположено в наиболее удаленной области, которая заполняется клеем самой последней.

В несущей части 2 также могут быть расположены полости 13 или проводники и т.д. Эти области также герметизируют посредством уплотнения 11, так что клей не может выходить в эти области. Также определенные области несущей части могут  
25 быть снабжены уплотнением таким образом, что в этих областях клей не присутствует. Вследствие этого могут быть получены области, в которых не существует связи между несущей частью и кузовом, так что там не происходит укрепления.

На фиг.5 схематически изображен процесс наполнения клеем. Клей вводят из  
30 емкости с клеем 14 посредством насоса 15 и отверстия для наполнения 9 в полость или промежуточное пространство 16 между несущей частью и кузовом.

Способ монтажа укрепляющего элемента при этом происходит стандартным образом. Несущую часть доставляют к месту изготовления кузова. Несущую часть, которая является укрепляющей, вкладывают или вставляют в полость, будь это  
35 вручную или с помощью робота. Несущую часть фиксируют в полости, это может происходить любым способом, например посредством опорных элементов, прикрепленных к несущей части, опорных элементов у кузова, клея и т.д. В крайнем случае, полость закрывают, и кузов приваривают или приклеивают, или и то, и другое.  
40 Кузов подают в погружную ванну и там наносят покрытие. После этого происходит процесс обжигания этого покрытия, в крайнем случае, расположенные на несущей части вспенивающиеся уплотнения вспениваются на этой стадии процесса. После этого клей, как описано выше, подают в полости между кузовом и несущей частью. Это происходит, например, через отверстие 9 в кузове, непосредственно через  
45 отверстие 7, в крайнем случае, через шланг, находящийся в кузове, который связан с отверстием 7. Хорошее наполнение клеем контролируют посредством выходящего отверстия 12, и/или посредством давления наполнения, и/или посредством количества заполняющего вещества. После того как было введено определенное количество  
50 заполняющего клея, в систему наполнения может быть введен другой материал, например воздух или более дешевый материал, чем клей, чтобы клей, оставшийся в каналах, выдавить в полость или промежуточное пространство 16 между несущей частью и кузовом. С помощью этого каналы освобождают от клея, чтобы, с одной

5 стороны, сэкономить клей, и, с другой стороны, сделать возможным дополнительное  
заполнение. В зависимости от расположения каналов на несущей части поток клея  
может регулироваться таким образом, что локально дается больше клея и таким  
образом осуществляется лучшее укрепление, в зависимости от того, где это  
5 необходимо.

Однако клей также может быть нанесен перед нанесением покрытия на кузов.  
Вследствие этого может быть улучшена адгезия между несущей частью и кузовом, так  
как тогда приклеивают не на покрытие, а непосредственно на кузов. Но тогда  
10 несущая часть дополнительно должна иметь отточные каналы, для того чтобы в  
процессе нанесения покрытия материал покрытия мог протекать через несущую часть.  
Эти отточные каналы могут быть независимо от каналов для введения клея.

Разумеется, изобретение не ограничивается показанными и описанными примерами  
15 выполнения. Все структуры полостей, т.е. все конструкторские элементы с полостями  
могут укрепляться вышеописанными системами. Каналы несущего элемента являются  
взаимозаменяемыми, т.е. каналы в несущем элементе могут быть смешаны с каналами  
на несущем элементе.

#### Лист обозначений

- 20 1 Упрочняющий элемент
- 2 Несущая часть
- 3 Расстояние
- 4 Клей
- 5 Канал
- 25 6 Канал
- 7 Отверстие для наполнения
- 8 Выходное отверстие
- 9 Отверстие для наполнения
- 30 10 Уплотнение
- 11 Уплотнение
- 12 Выходное отверстие
- 13 Полость/проход
- 14 Емкость с клеем
- 35 15 Насос
- 16 Полость/промежуточное пространство
- 20 Упрочняющий элемент
- 21 Конструкция автомобиля/кузов
- 40 22 Несущая часть
- 23 Вспениваемый материал
- 24 Толщина в невспененном состоянии
- 25 Расстояние до кузова
- 45 26 Толщина во вспененном состоянии

#### Формула изобретения

1. Упрочняющая система (1,21) для упрочнения полости (16) конструкционного  
элемента (21), причем в конструкционном элементе для упрочнения с  
50 конструкционным элементом соединен несущий элемент (2), отличающаяся тем, что  
несущий элемент (1) имеет каналы (5, 6), что в полости (16) между несущим  
элементом (2) и конструкционным элементом (21) размещен клей, и что  
предусмотрена возможность введения клея в полость (16) между несущим элементом и

конструкционным элементом посредством каналов (5, 6) после размещения несущего элемента (2) в конструкционном элементе (21).

2. Упрочняющая система по п.1, отличающаяся тем, что каналы (5, 6) выполнены в несущем элементе или на нем.

3. Упрочняющая система по п.1 или 2, отличающаяся тем, что на несущем элементе расположено, по меньшей мере, одно уплотнение (10, 11).

4. Упрочняющая система по п.1, отличающаяся тем, что в конструкционном элементе выполнено отверстие (9) для введения клея.

5. Упрочняющая система по п.1, отличающаяся тем, что в конструкционном элементе выполнено отверстие (12) для определения степени заполнения клеем.

6. Упрочняющая система по п.1, отличающаяся тем, что клей при отверждении имеет расширение от 0 до 5%.

7. Упрочняющая система по п.1, отличающаяся тем, что клей представляет собой однокомпонентный реакционноспособный клей, в частности полиуретановую композицию, полиуретановую композицию из полиола и диспергированного в нем блокированного изоцианатного отвердителя, акрилатную композицию или эпоксидную композицию.

8. Упрочняющая система по п.1, отличающаяся тем, что клей представляет собой двухкомпонентный реакционноспособный клей, в частности эпоксидную смолу и отвердитель, полиизоцианат и полиольный или полиаминный отвердитель, или акрилат и метакрилат и микрокапсулированные радикальные инициаторы.

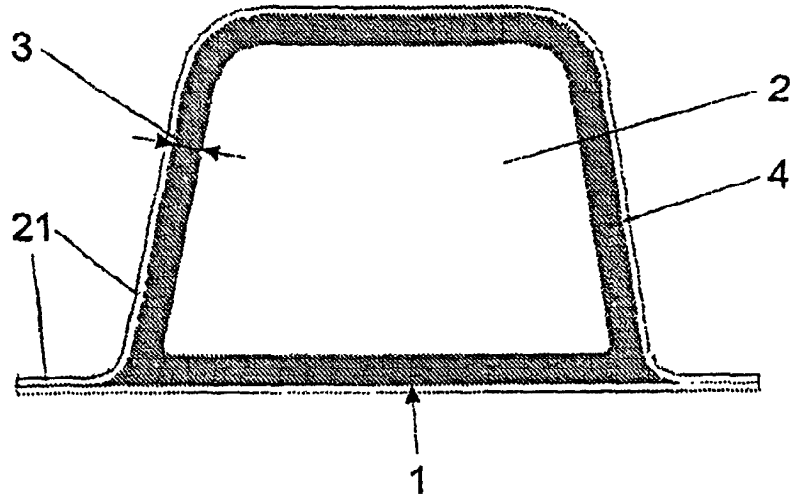
9. Упрочняющая система по п.1, отличающаяся тем, что конструкционный элемент является структурой автомобиля.

10. Способ упрочнения полости (16) конструкционного элемента (21), причем в конструкционном элементе для упрочнения с конструкционным элементом соединяют несущий элемент (2), отличающийся тем, что несущий элемент (2) располагают в конструкционном элементе, при этом несущий элемент (2) имеет каналы (5, 6), посредством которых клей вводят в полость (16) между несущим элементом и конструкционным элементом после размещения несущего элемента (2) в конструкционном элементе (21).

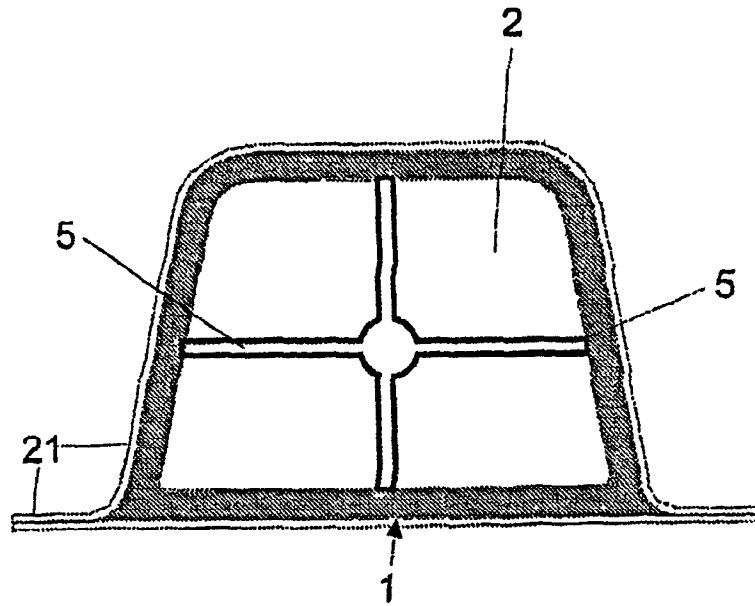
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что клей вводят перед или после нанесения покрытия на конструкционный элемент.

12. Способ по п.10 или 11, отличающийся тем, что степень заполнения клеем полости между несущим элементом и конструкционным элементом контролируют с помощью специального отверстия и/или давления наполнения клеем и/или количества наполнения клеем.

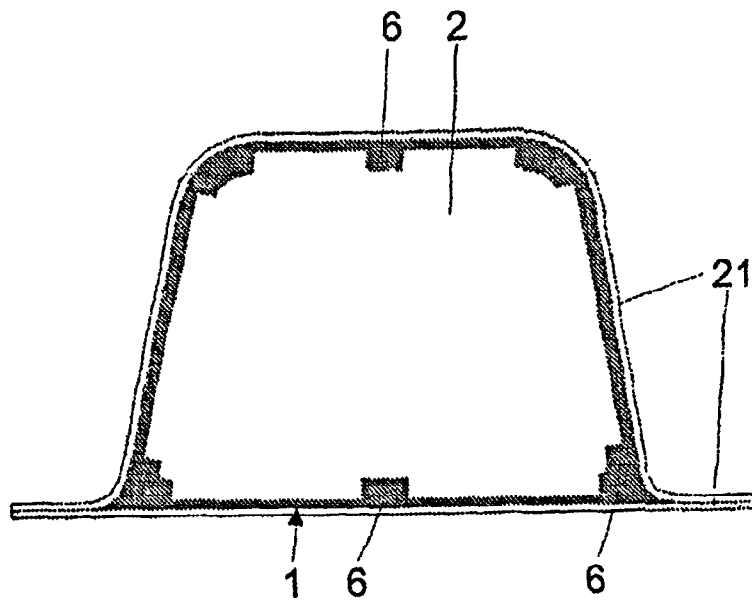
13. Способ по п.10, отличающийся тем, что, по меньшей мере, частично находящийся в каналах клей продавливают с помощью воздуха или другого материала.



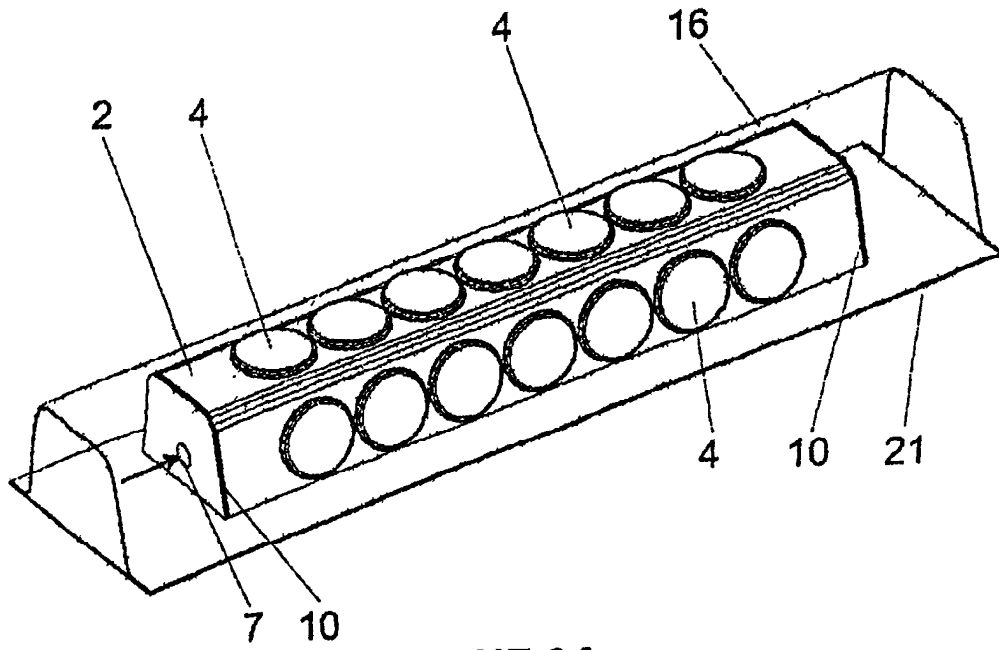
ФИГ. 2А



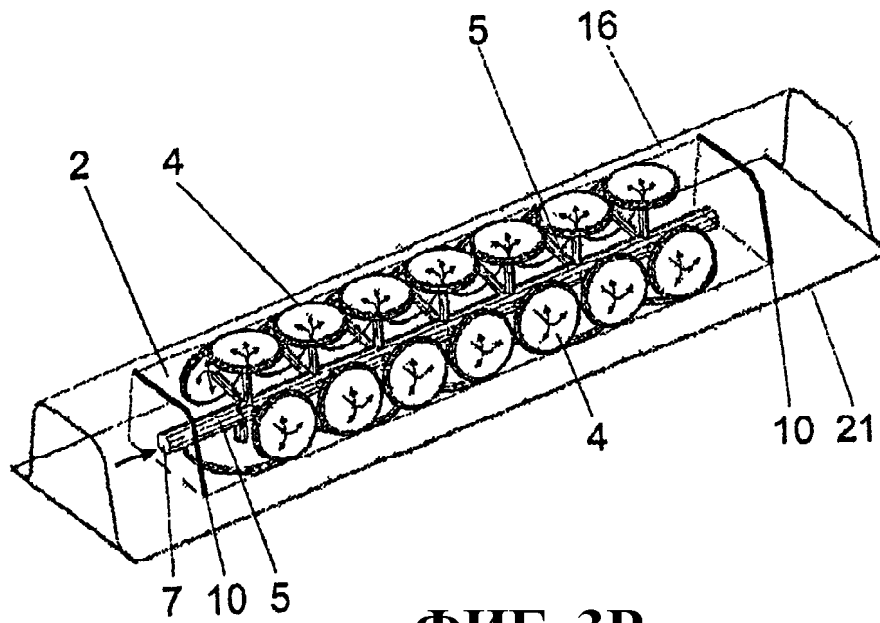
ФИГ. 2В



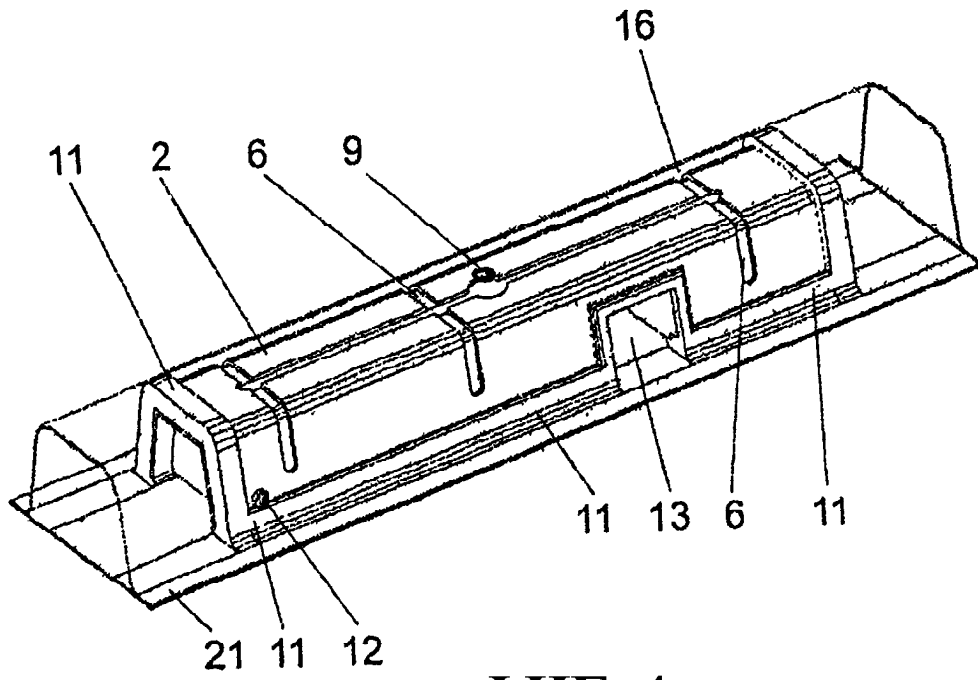
ФИГ. 2С



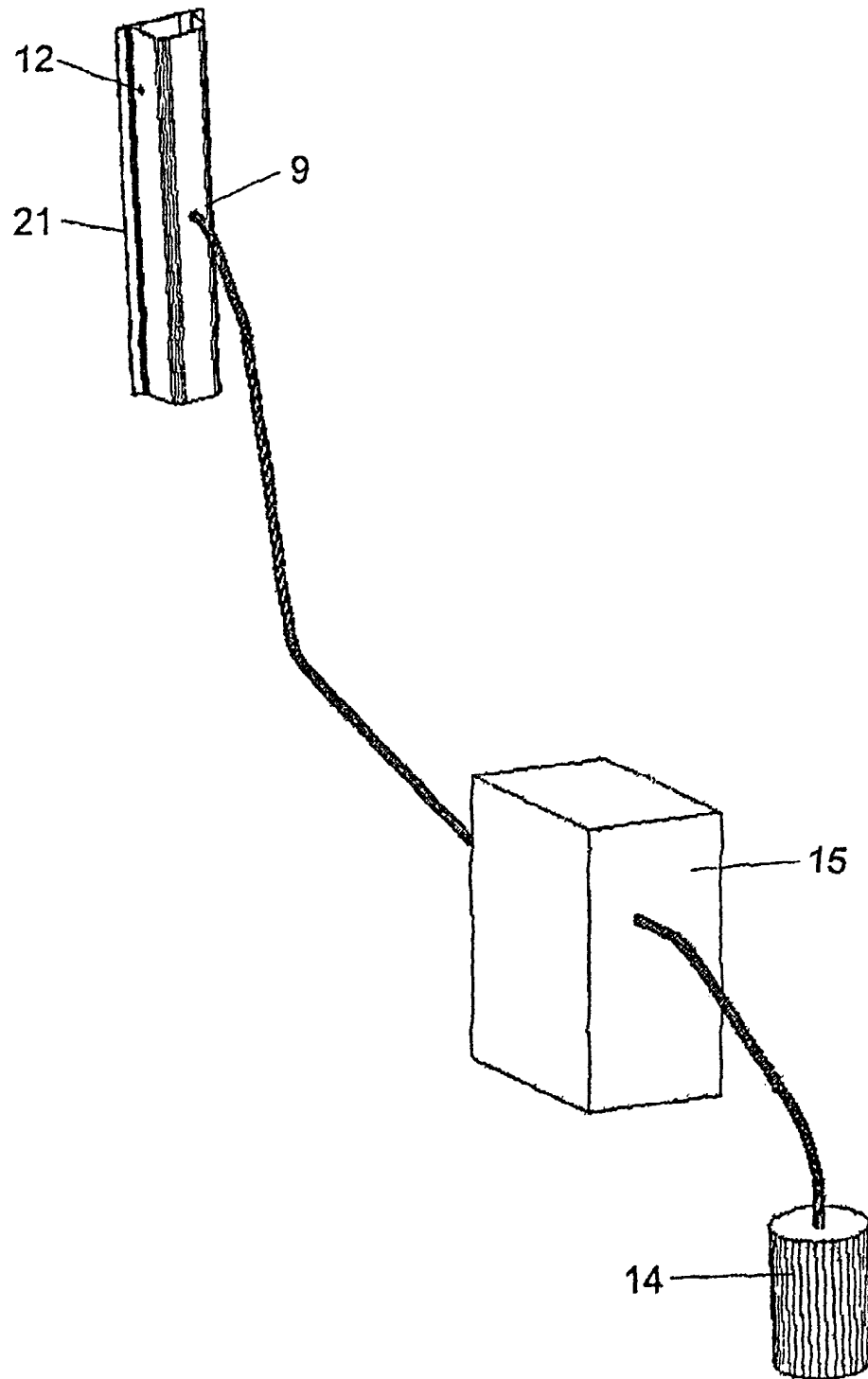
ФИГ.3А



ФИГ. 3В



ФИГ. 4



**ФИГ. 5**