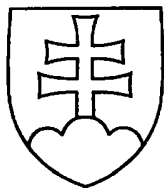


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **23. 2. 2000**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **199 09 270.2**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **3. 3. 1999**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **7. 1. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **1/2002**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP00/01474**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO00/52086**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1233-2001

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.7 :

C08J 9/00

(71) Prihlasovateľ: **HENKEL TEROSON GMBH, Heidelberg, DE;**

(72) Pôvodca: **Reitenbach Dirk, St. Leon-Rot, DE;**
Muenz Xaver, Heidelberg, DE;

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Teplom tvrditeľný, termicky expandovateľný tvarovaný výrobok, jeho použitie, spôsob vystužovania a/alebo zosilňovania častí karosérie a vozidlo alebo kovová súčiastka s jeho obsahom**

(57) Anotácia:
Teplom tvrditeľné, termicky expandovateľné tvarované výrobky je možné vyrobiť zo zmesi zloženej z minimálne jednej reaktívnej živice, jednej kvapalnej reaktívnej živice, jednej flexibilne pôsobiacej reaktívnej živice, ako aj živíc a/alebo urýchľovačov, alebo rozpínacích prísad. Tieto tvarované výrobky sú vhodné na vystužovanie a/alebo zosilňovanie tenkostenných kovových konštrukcií, ako aj na vystužovanie dutých kovových ľahkých konštrukcií. Oproti známym teplom tvrditeľným, termicky expandovateľným tvarovaným výrobkom majú predložené tvarované výrobky lepšiu tvarovanú stálosť v nevytvrdenom stave, ako aj nízku lepkavosť povrchu a pri ich vytvrdzovaní vzniká minimálny zápach.

Teplom tvrditeľný, termicky expandovateľný tvarovaný výrobok, jeho použitie, spôsob vystužovania a/alebo zosilňovania častí karosérie a vozidlo alebo kovová súčiastka s jeho obsahom

Oblasť techniky

Vynález sa týka teplom tvrditeľných, termicky expandovateľných, pri izbovej teplote nelepivých tvarovaných výrobkov, ich použitia ako aj spôsobu vystužovania a/alebo zosilňovania častí karosérie.

Doterajší stav techniky

Kovové ľahké konštrukčné časti pre konštantne rozmerovo stálu sériovú výrobu s určenou tuhosťou a štruktúrnou stálosťou sú vyžadované stále častejšie. Najmä vo výrobe automobilov existuje z dôvodu želaného zníženia hmotnosti potreba kovových ľahkých konštrukčných častí z tenkostenných plechov, ktoré napriek tomu majú dostatočnú tuhosť a štruktúrnú stálosť.

EP-A-0 798 062 navrhuje súčasti z kovového penového materiálu, u ktorých sa kovový penový materiál vyrobí z kovového prášku a rozpínacej prísady a prípadne sa medzi masívnymi kovovými plechovými časťami vytvaruje v lise pri vysokej teplote a vysokom tlaku. Takýto spôsob je vhodný len pre súčasti veľkého formátu, ktoré sa vyrobia oddelene mimo montážnej linky vozidla a následne vložia do normálneho montážneho procesu. Vnesenie a napenenie kovových penových materiálov nie je za podmienok procesu normálnej montážnej linky vozidiel možné.

US-A-4,978,562 opisuje špecificky ľahký, zosilnený dverový nosník z kompozitného materiálu zloženého z kovovej rúry, ktorá je čiastočne naplnená špecificky ľahkým polymérom s bunkovou štruktúrou. Je navrhované zmiešať tvrditeľné živice na báze epoxidových živíc, vinylesterových živíc, nenasýtených polyesterových živíc a polyuretánových živíc so zodpovedajúcimi tvrdivami, plnivami a činidlami tvoriacim bunkovú štruktúru v extrudéri, túto zmes nechať vytvrdnúť do jadra a takto vniesť do kovovej rúry, takže sa jadro v rúre fixuje pomocou trecích síl alebo mechanicky. Alternatívne je možné vyrobiť polymérne jadro z kvapalného

alebo pastovitého polymérneho materiálu odlievaním a vtláčať ho do rúry. Reaktívne, teplom tvrditeľné a termicky expandovateľné tvarované výrobky nie sú uverejnené.

US-A-4,769,391 opisuje predtvarovanú vsuvku z kompozitu na vloženie do dutého štruktúrneho telesa. Táto vsuvka obsahuje množstvo termoplastických granulátov zo zmesi termoplastickej živice a neexpandovaných, expandovateľných guľiek s mikrodutinami a matrixu z expandovaného polystyrénu, ktorý obsahuje uvedené granuláty. Termoplastická živica granulátov môže byť pritom termoplast, ako napríklad termoplastický polyester, alebo môže byť teplom tvrditeľná epoxidová živica. Po vložení vsuvky do vyplňovaného dutého telesa sa súčiastka zohreje na teplotu, ktorá spôsobí „odparenie“ expandovaného polystyrénu – odparenie tu znamená odbúranie expandovaného polystyrénu na tenký film alebo sadze. Súčasne expandujú termoplastické zrná granulátu a prípadne vytvrdnú, pričom podľa stupňa expanzie granulátu zostanú zachované viac-menej veľké dutiny medzi jednotlivými expandovanými časticami granulátu.

Analogickým spôsobom opisuje US-A-4,861,097 a US-A-4,901,500 špecificky ľahké kompozitové nosníky z penových polymérov a kovovej štruktúry na zosilnenie dverí vozidiel. Podľa tejto náuky sa vytvorí polymérne jadro najskôr zhotovením kvapalného alebo pastovitého stužujúceho materiálu, ktorý sa následne vstrekuje alebo nalieva do kanálikovej štruktúry a následne sa vytvrdí. Potom sa toto vytvrdnuté jadro vloží do kovovej dutej štruktúry. Alternatívne je možné jadro vytvarovať alebo vstrekománím vopred odliať a následne vložiť do dutiny,

WO 89/08678 opisuje spôsob a kompozície na zosilnenie štruktúrnych prvkov, pričom polymérny stužujúci materiál je dvojzložkový epoxysystém, u ktorého je jednou zložkou hmota podobná cestu na báze epoxidových živíc a druhou zložkou je zmes plnív, farebného pigmentu ako aj kvapalného tvrdiaceho činidla cestovitej konzistencie. Bezprostredne pred naplnením stužujúceho materiálu do dutej štruktúry sa obidve zložky zmiešajú, vnesú do dutej štruktúry a vytvrdia, pričom dutú štruktúru je možné prípadne predhriať.

WO 96/37400 opisuje stužujúci útvar v tvare W, ktorý obsahuje termicky expandovateľný, živicový materiál a ktorý sa pred vytvrdnutím vkladá do vyplňovaných dutín. Stužovaný polymérny matrix pozostáva výhodnejšie z jednozložkového, systému podobného cestu obsahujúceho epoxidovú živicu, akrylnitril-

butadiénový kaučuk, plnivá, veľmi pevné sklenené guľôčky, tvrdivo ako aj urýchľovač a rozpínaciu prísadu na báze azozlúčeniny alebo hydrazidovej zlúčeniny.

WO 98/15594 opisuje penové produkty na použitie v automobilovom priemysle na báze výhodnejšie kvapalných dvojzložkových epoxysystémov, u ktorých jedna zložka sa skladá z kvapalnej epoxidovej živice a uhličitanov alebo hydrogenuhličitanov kovov a ďalšia zložka sa skladá z pigmentov, prípadne dutých guľôčok ako aj kyseliny fosforečnej. Pri zmiešaní oboch zložiek táto kompozícia tvrdne za napenenia. Aplikácie na zosilnenie alebo vystuženie dutých štruktúr nie sú uverejnené.

Polymérne materiály uvedeného stavu techniky nie sú vhodné buď na výrobu predtvarovaných tvaroviek, ktoré neskôr zohriatím termicky expandujú a pritom sú teplom tvrditeľné, alebo v prípade, že sú na tento účel vhodné, majú spravidla silne lepkavý povrch, ktorý spôsobuje znečistenie skladovacích plôch, a na druhej strane viaže nečistoty a prach. Okrem toho znemožňuje lepkavý povrch týchto tvaroviek manipuláciu a najmä skladovanie, napríklad stohovanie viacerých dielov nad sebou. Z tohto dôvodu sú tvarovky stavu techniky opatrené ochrannou fóliou, ktorá sa bezprostredne pred použitím odstráni. Takéto ochranné fólie zvyšujú ale náklady na výrobu a použitie takýchto tvaroviek, k tomu je potrebné ochrannú fóliu po odstránení zlikvidovať, čo spôsobuje dodatočné náklady.

Na základe tohto stavu techniky úlohou vynálezu jeke pripraviť nelepkavé tvarovky na zosilnenie a/alebo vystuženie plechov alebo kovových dutín, ktoré

- sú tvrditeľné teplom,
- sú termicky expandovateľné,
- majú dobrý vystužujúci a/alebo posilňujúci účinok na tenkostenné, kovové štruktúry,
- a pri spracovaní, najmä pri vytvrdzovaní nespôsobujú žiadny alebo iba minimálny zápach.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu sú teplom tvrditeľné, termicky expandovateľné tvarované výrobky, ktoré obsahujú a) minimálne jednu tuhú reaktívnu živicu, b) minimálne

jednu kvapalnú reaktívnu živicu, c) minimálne jednu flexibilne pôsobiacu reaktívnu živicu, d) minimálne jedno tvrdivo a/alebo urýchľovač, e) ako aj rozpínaciu prísadu.

Ďalej vynález poskytuje použitie teplom tvrditeľných a termicky expandovateľných tvarovaných výrobkov na vystuženie a zosilnenie plošných plechových častí a/alebo kovových dutých štruktúr, najmä dutých častí karosérií ako sú rámy karosérie, nosníky a stĺpy karosérie vo výrobe automobilov. Vystužované a/alebo zosilňované duté štruktúry v zmysle predloženého vynálezu môžu ale byť aj profily a rúrkové konštrukcie oddelene umiestnené vo dverách, ktoré spôsobujú zlepšenie ochrany pri bočnom náraze.

Ďalej vynález poskytuje spôsob vystužovania a/alebo zosilňovania častí karosérie, pri ktorom sa v prvom kroku zmiešajú spojivá s plnivami, tvrdivami, rozpínacími prísadami ako aj prípadne pigmentmi a vláknami, na čo tieto prípadne ľahko zohriaté zmesi sú extrudované alebo odliate do foriem. Po ochladení tvaroviek na izbovú teplotu sa tieto vôbec nelepia na povrchu. Ďalší krok spôsobu podľa vynálezu zahŕňa nanosenie tvaroviek na kovový substrát alebo vnesenie do vystužovanej dutiny, prípadne pri zahriatí na oblasť mäknutia tvarovaného výrobku, nasledované zohriatím na teplotu v rozsahu od 110 do 220 °C, pričom objem tvarovaného výrobku expanduje o 50 až 100 % a matrix reaktívnej živice vytvrdne na duroplast.

Ako tuhé, kvapalné a flexibilne pôsobiace, reaktívne živice je možné použiť principiálne polyuretány s voľnými alebo blokovanými izokyanatami, ďalej sú vhodné nenasýtené polyester/styrénové systémy, polyester/polyolové zmesi, polymerkaptány, reaktívne živice alebo kaučuky so siloxánovou funkciou, úplne zvlášť vhodné sú ale reaktívne živice na báze reaktívnych epoxidových skupín.

Ako epoxidové živice je vhodné množstvo polyepoxidov, ktoré majú minimálne dve 1,2-epoxidové skupiny v molekule. Epoxidový ekvivalent týchto polyepoxidov sa môže meniť od 150 do 50000, výhodnejšie od 170 do 5000. Polyepoxidy môžu byť principiálne nasýtené, nenasýtené, cyklické alebo acyklické, alifatické, alicyklické, aromatické alebo heterocyklické polyepoxidové zlúčeniny. Príklady pre vhodné polyepoxidy zahŕňajú polyglycidylétery, ktoré sa vyrábajú reakciou epichlórhydrínu alebo epibrómhydrínu s polyfenolom v prítomnosti alkálií. Na tento účel vhodné polyfenoly sú napríklad rezorcín, pyrokatechín, hydrochinón,

bisfenol A (*bis*-(4-hydroxy-fenyl)-2,2-propán)), bisfenol F (*bis*-(4-hydroxyfenyl)-metán), (*bis*-(4-hydroxyfenyl)-1,1-izobután, 4,4'-dihydroxybenzofenón, *bis*-(4-hydroxyfenyl)-1,1-etán, 1,5-hydroxynaftalén. Ďalšie vhodné polyfenoly ako základ pre polyglycidylétery sú známe kondenzačné produkty fenolu a formaldehydu alebo acetaldehydu typu novolakových živíc.

Ďalšie principiálne vhodné polyepoxidy sú polyglycidylétery polyalkoholov alebo diamínov. Tieto polyglycidylétery sú odvodené od polyalkoholov ako je etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, 1,2-propylénglykol, 1,4-butylénglykol, trietylénglykol, 1,5-pentándiol, 1,6-hexándiol alebo trimetylolpropán.

Ďalšie polyepoxidy sú polyglycidylestery polykarboxylových kyselín, napríklad z reakcie glycidolu alebo epichlórhydrínu s alifatickými alebo aromatickými polykarboxylovými kyselinami ako je kyselina šťaveľová, kyselina jantárová, kyselina glutárová, kyselina tereftalová alebo kyselina dimérmastná.

Ďalšie epoxidy sú odvodené od epoxidačných produktov olefinicky nenasýtených cykloalifatických zlúčenín alebo od prírodných olejov a tukov.

Mimoriadne výhodné sú epoxidové živice, ktoré sú odvodené od reakcie bisfenolu A alebo bisfenolu F a epichlórhydrínu, pričom kvapalné epoxidové živice sú výhodnejšie na báze bisfenolu A a majú dostatočne nízku molekulovú hmotnosť. Epoxidové živice kvapalné pri izbovej teplote majú spravidla epoxidovú ekvivalentnú hmotnosť od 150 do približne 480, obzvlášť výhodný je rozsah epoxidovej ekvivalentnej hmotnosti od 182 do 350.

Epoxidové živice tuhé pri izbovej teplote je možné rovnako získať z polyfenolov a epichlórhydrínu, zvlášť výhodné sú živice na báze bisfenolu A alebo bisfenolu F s teplotou topenia od 45 °C do 90 °C, výhodnejšie od 50 °C do 80 °C. Od kvapalných epoxidových živíc sa odlišujú v podstate ich vyššou molekulovou hmotnosťou, čím sú tieto pri izbovej teplote tuhé. Podľa vynálezu majú tuhé epoxidové živice epoxidovú ekvivalentnú hmotnosť vyššiu ako 400, obzvlášť výhodná je epoxidová ekvivalentná hmotnosť od 450 do približne 900.

Ako flexibilne pôsobiace epoxidové živice je možné použiť samo o sebe známe adukty butadiénakrylnitrilových kopolymérov zakončených karboxylovou skupinou (CTBN) a kvapalných epoxidových živíc na báze diglycidyléteru bisfenolu A. Konkrétnymi príkladmi sú reakčné produkty prostriedku Hycar CTBN 1300 X 8,

1300 x 13 alebo 1300 x 15 od firmy B. F. Goodrich s kvapalnými epoxidovými živcami. Ďalej je možné použiť aj reakčné produkty polyalkylénglykolov zakončených aminoskupinou (Jeffamíny) s nadbytkom kvapalných polyepoxidov. Takéto reakčné produkty sú napríklad uverejnené vo WO 93/00381. Principiálne je možné ako flexibilne pôsobiace epoxidové živice podľa vynálezu použiť aj reakčné produkty prepolymerov s merkaptánovými funkciami alebo kvapalných tiokolových polymérov s nadbytkom polyepoxidov. Úplne zvlášť výhodné sú ale reakčné produkty polymérnych mastných kyselín, najmä kyseliny dimérmastnej s epichlórhydrínom, glycidolom alebo najvýhodnejšie diglycidyléterom bisfenolu A (DGBA).

Pretože tvrditeľné tvarované výrobky podľa vynálezu sú vytvorené ako jednozložkové a majú byť tvrditeľné teplom, obsahujú ďalej tvrdivo a/alebo dodatočne jeden alebo viaceré urýchľovače.

Ako termicky aktivovateľné alebo latentné tvrdivá pre epoxidový živcový spojovací systém zložený zo zložiek a), b) a c) je možné použiť guanidíny, substituované guanidíny, substituované močoviny, melamínové živice, deriváty guanamínu, cyklické terciárne amíny, aromatické amíny a/alebo ich zmesi. Pritom môžu byť tvrdivá použité vo vytvrdzovacej reakcii v stechiometrickom množstve, pôsobiť môžu ale aj katalyticky. Príkladom substituovaných guanidínov sú metylguanidín, dimetylguanidín, trimetylguanidín, tetrametylguanidín, metylizobiguanidín, dimetylizobiguanidín, tetrametylizobiguanidín, hexametylizobiguanidín, heptametylizobiguanidín a obzvlášť kyanuguanidín (dikyandiamid). Ako zástupcovia vhodných derivátov guanidínu sú uvedené alkylované benzoguanamínové živice, benzoguanamínové živice alebo metoxymetyloxybenzoguanamín. Pre jednozložkové, teplom vytvrdzované tavné lepidlá sú samozrejme kritériom výberu nízka rozpustnosť týchto látok pri izbovej teplote v systéme živíc, takže tu sú výhodné tuhé, jemne zomleté tvrdivá, vhodný je najmä dikyandiamid. Týmto je zaručená dobrá stabilita kompozície pri skladovaní.

Dodatočne alebo namiesto uvedených tvrdív je možné použiť katalyticky pôsobiace substituované močoviny. Toto sú najmä *p*-chlórphenyl-*N,N*-dimetylmočovina (Monuron), 3-fenyl-1,1-dimetylmočovina (Fenuron) alebo 3,4-dichlórphenyl-*N,N*-dimetylmočovina (Diuron). Principiálne je možné použiť aj katalyticky pôsobiace terciárne akryl- alebo alkyl-amíny, ako napríklad benzyldimetylamín, *tris*(dimetyl-

amino)fenol, piperidín alebo deriváty piperidínu, tieto majú ale často príliš vysokú rozpustnosť v systéme lepidla, takže sa tu nedosiahne použiteľná stabilita jednozložkového systému pri skladovaní. Ďalej je možné ako katalyticky pôsobiace urýchľovače použiť rôzne, výhodnejšie tuhé deriváty imidazolu. Zástupcovia sú 2-etyl-2-metylimidazol, *N*-butylimidazol, benzimidazol ako aj *N*-C₁-C₁₂-alkyl-imidazoly alebo *N*-arylimidazoly. Zvlášť výhodné je použitie kombinácie tvrdiva a urýchľovača vo forme takzvaných urýchlených dikyandiamidov v jemne zomletej forme. Týmto sa stane zbytočným oddelený prídavok katalyticky pôsobiacich urýchľovačov do epoxidového vytvrdzovacieho systému.

Spravidla obsahujú lepidlá podľa vynálezu ďalej samo o sebe známe plnivá ako napríklad rôzne pomleté alebo vyžrážané kriedy, sadze, uhličitany vápenato-horečnaté, baryt ako aj najmä kremičitanové plnivá typu kremičitanu hlinito-horečnato-vápenatého, napríklad wollastonit, chlorit.

Cieľom podľa vynálezu je použitie termicky expandovateľných teplom tvrditeľných tvarovaných výrobkov na výrobu špecificky ľahkých štruktúr. Preto obsahujú tieto dodatočne k uvedeným „normálnym“ plnivám takzvané ľahké plnivá, ktoré sú zvolené zo skupiny sklenných dutých guľôčok, popolčeka (fillit), plastových dutých guľôčok na báze fenolových živíc, epoxidových živíc alebo polyesterov, keramických dutých guľôčok alebo organických ľahkých plnív prírodného pôvodu ako zomleté orechové škrupiny, napríklad škrupiny orechov kešu, kokosových orechov alebo arašidov ako aj korková múčka alebo koksový prášok. Zvlášť výhodné sú pritom také ľahké plnivá na báze guľôčok s mikro dutinami, ktoré vo vytvrdnutom matricke tvarovaného výrobku zaručujú vysokú pevnosť v tlaku tvarovaného výrobku.

Vo zvlášť výhodnom uskutočnení obsahujú materiály matricke teplom tvrditeľných, termicky expandovateľných tvarovaných výrobkov dodatočne vlákna na báze aramidových vlákien, uhľíkových vlákien, sklenných vlákien, polyamidových vlákien, polyetylénových vlákien alebo polyesterových vlákien, pričom tieto vlákna sú výhodnejšie drvené alebo strižové vlákna, ktoré majú dĺžku vlákna v rozsahu od 0,5 do 6 mm a priemer od 5 do 20 μm . Zvlášť výhodné sú tu polyamidové vlákna typu aramidových vlákien alebo aj polyesterových vlákien.

Ako rozpínacie prísady sú vhodné síce principiálne všetky známe rozpínacie prísady ako napríklad azozlúčeniny, hydrazidy a podobné, zvlášť výhodné sú ale expandovateľné prípadne expandované plastové guľôčky s mikro dutinami na báze polyvinylidénchloridových kopolymérov, tieto sú distribuované pod označením Dualite prípadne Expancel od firmy Pierce & Stevens prípadne Casco Nobel.

Ďalej môžu kompozície lepidla podľa vynálezu obsahovať bežné ďalšie pomocné látky a prísady ako napríklad zmäkčovadlá, reaktívne zriedčovadlá, reologické pomocné prostriedky, zmáčadlá, prísady zvyšujúce priľnavosť, prostriedky na ochranu proti starnutiu, stabilizátory a/alebo farebné pigmenty. Podľa profilu požiadaviek na tvarovaný výrobok vo vzťahu na jeho vlastnosti pri spracovaní, flexibilitu, požadovaný stužujúci účinok ako aj lepidlo kompozit na substráty je možné meniť kvantitatívne pomery jednotlivých zložiek v pomerne širokom rozsahu. Typické rozsahy pre významné zložky sú:

(a) tuhá epoxidová živica	od 25 do 50 % hmotn.
(b) kvapalná epoxidová živica	od 10 do 50 % hmotn.
(c) flexibilne pôsobiaca epoxidová živica	od 1 do 25 % hmotn.
(d) tvrdivá a urýchľovače	od 1,5 do 5 % hmotn.
(e) rozpínacie prísady	od 0,5 do 5 % hmotn.
(f) ľahké plnivo	od 20 do 40 % hmotn.
(g) plnivá	od 5 do 20 % hmotn.
(h) vlákna	od 0,1 do 5 % hmotn.
(i) pigmenty	od 0 do 1 % hmotn.

Kombináciou tuhých, kvapalných a flexibilne pôsobiacich reaktívnych živíc a prídavkom vlákien je možné vyrobiť tvarovo stabilné, nelepivé tvarovky buď lisovaním, razením, vstrekováním alebo teplým nanesením na kovové telesá alebo plastové profily. Táto kombinácia surovín vedie prekvapujúco už v nevytvrdenom stave k extrémne tvarovo stálym hmotám, ktoré je možné bezproblémovo vložiť do dutín alebo profilov všetkých druhov. S tým je spojený veľmi nízky sklon k lámaniu (žiadny sklenný alebo trieštivý lom, ako je bežné u ostatných tvarovaných výrobkov stavu techniky). S tým je spojená optimálna spracovateľnosť, veľmi dobrá tepelná odolnosť ako aj žiadna lepidlosť povrchu pri teplotách do 40 °C. Z toho vyplýva

jednoduchá a lacná manipulácia (nie sú potrebné ochranné fólie) ako aj zvýšená bezpečnosť procesu pre zákazníkov.

Vo vytvrdnutom stave sa dosiahnu oproti známemu stavu techniky nasledovné zlepšenia:

- vyššia pevnosť v tlaku
- nižšia krehkosť
- zlepšená odolnosť proti chladu a teplu
- znížená teplotná závislosť pevnosti v tlaku v rozsahu od -30 °C do +90 °C
- konštantná úroveň sily v deformačnej dráhe
- redukovaná hustota (špecifická hmotnosť)
- nižšia nasiakavosť.

Ďalej sú pre užívateľa výhodné jednoduchšie pracovné postupy, menšie znečisťovanie životného prostredia, pretože nie je potrebné použitie ochranných papierov. Tvarované výrobky stavu techniky spôsobujú počas procesu tvrdnutia značné zaťaženie zápachom nepríjemne zapáchajúcimi produktmi štiepenia, ktoré unikajú počas procesu tvrdnutia z tvarovaných výrobkov. Tvarované výrobky podľa vynálezu za vyznačujú tým, že počas tvrdnutia spôsobujú takmer neregistrovateľný vývoj zápachu, tým odpadajú nákladné odsávacie zariadenia. Bez toho, aby sa bolo potrebné viazať na túto teóriu, sa predpokladá, že tento značne nižší vývin zápachu u tvarovaných výrobkov podľa vynálezu je zapríčinený okrem iného výberom epoxidových živíc. Podľa vynálezu použité epoxidové živice majú vyššiu strednú molekulovú hmotnosť. Okrem toho sú použité výhodnejšie nižšie množstvá lepšie pôsobiaceho systému tvrdivo/urýchľovač a výhodnejšie sa zrieka použitia rozpínacej prísady typu azozlúčenín.

Ďalej spôsobuje použitie tvarovaného výrobku podľa vynálezu zlepšenie bezpečnosti pri náraze vozidiel vyrobených pomocou nich ako aj zvýšenie komfortu získaním tuhosti karosérie pri súčasnej redukcii hmotnosti celého vozidla.

Nasledujúce príklady majú bližšie ozrejmiť vynález, pričom výber príkladov nemá predstavovať žiadne obmedzenie rozsahu podstaty vynálezu. U kompozícií sú všetky údaje o množstve hmotnostné podiely, pokiaľ nie je uvedené inak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

V evakuovateľnom laboratórnom miesiči boli miešané do homogenity nasledujúce zložky:

tuhá epoxidová živica, molekulová hmotnosť 880, rozsah teplôt topenia od 80 do 62 °C, epoxidový ekvivalent 475	38 dielov
kvapalná epoxidová živica na báze DGBA, epoxidový ekvivalent 250	15 dielov
epoxidová živica na báze bisfenolu A / kyseliny dimérmastnej, epoxidový ekvivalent 700	5 dielov
sklenné guľôčky s mikroductinami (Scotchlite VS 5500, pevnosť v tlaku približne 38 MPa, firma 3M)	28 dielov
dikyandiamid / urýchľovač (Epicure 108 FF, firma Shell)	2,5 %
rozpínacia prísada (plastové duté guľôčky „Expancel DU 140“, firma Pierce & Stevens	1,2 dielu
pigment	0,4 dielu
plnivá	9,5 %
Kevlar 29, aramidové vlákna	od 0 do 0,6 dielu

Pri variácii podielu vlákien boli stanovené tepelná stálosť, t.j. odtok nevytvrdenutej živice, pevnosť v tlaku tlakovou skúškou ako aj krehkosť. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 1

Príklady	1	2	3	4	5
Podiel vlákien [%]	0	0,2	0,4	0,5	0,6
Tepelná stálosť (odtekanie v mm)					
30 minút 80 °C	69	37	12	4	3
+ 30 minút 180 °C	78	41	19	8	7
Pevnosť v tlaku: [kN]					
-30 °C	38	31	34	30	-
izbová teplota	30	28	26	26	-
+80 °C	18	19	17	20	-
Stredná úroveň sily					
-30 °C	28	-	-	29	-
izbová teplota	36	-	-	25	-
+80 °C	22	-	-	23	-

Ako je z predchádzajúcej tabuľky zrejmé, zlepši sa prídavkom vlákien signifikantne tepelná stálosť, t.j. odolnosť proti studenému roztekaniu nevytvrdnutých tvarovaných výrobkov, oproti čomu pevnosť v tlaku a krehkosť je na rovnakej úrovni ako u kompozícií bez vlákien.

Na stanovenie tepelnej stálosti bol z kompozície vyrobený pravouhlý výtvarok veľkosti približne 80 x 50 x 8 mm a nanosený na horný koniec kolmo postaveného plechu veľkosti 100 x 200 x 0,8 mm.

Po približne 30 minútach státia pri izbovej teplote bolo toto usporiadanie postavené na 30 minút pri 80 °C zvisle do pece s cirkuláciou. Po vychladnutí bola označená dráha tečenia tvarovaného výrobku. Potom bolo toto usporiadanie znovu zohrievané 30 minút pri 180 °C v zvislej polohe. Po opätovnom vychladnutí bola stanovená celková dráha tečenia v mm.

Na stanovenie pevnosti v tlaku bol na skúšobné teleso v otvorenej forme nechaný vytvrdnúť materiál s rozmermi 30 x 30 x 100 mm. Z takto vytvrdnutého bloku boli odpílené 3 skúšobné telesá s veľkosťou 30 x 30 x 30 mm a podrobené

tlakovej skúške medzi lisovacími ramenami meracieho zariadenia sily. Pritom bol stanovený priebeh sily v závislosti od deformačnej dráhy. Hodnota pevnosti v tlaku sa získala ako maximálna hodnota vynaloženej sily.

Ako miera krehkosti bola definovaná diferenciacia medzi maximálnou silou a strednou hodnotou sily pre plató cez deformačnú dráhu. Čím menej sa odlišuje maximálna sila od strednej hodnoty plató, tým je krehkosť nižšia.

Tvarované výrobky podľa vynálezu mali po extrudovaní prípadne vytvarovaní a ochladení na izbovú teplotu úplne nelepivý povrch, aj keď tieto tvarované výrobky boli ešte tvrditeľné teplom a termicky expandovateľné. Tvarované výrobky stavu techniky mali veľmi lepkavý povrch.

Pri vytvrdzovaní tvarovaných výrobkov podľa vynálezu pri teplotách do približne 180 až 200 °C vznikol takmer neregistrovateľný zápach. Pri vytvrdzovaní tvarovaných výrobkov podľa stavu techniky bol zaregistrovaný neznesiteľný zápach, takže tieto tvarované výrobky stavu techniky bolo možné nechať vytvrdnúť iba pri použití veľmi účinných odsávacích zariadení.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Teplom tvrditeľný, termicky expandovateľný tvarovaný výrobok, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje:

- a) minimálne jednu tuhú reaktívnu živicu,
- b) minimálne jednu kvapalnú reaktívnu živicu,
- c) minimálne jednu flexibilne pôsobiacu reaktívnu živicu,
- d) tvrdivá a/alebo urýchľovače,
- e) rozpínacie prísady.

2. Tvarovaný výrobok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pri izbovej teplote nie je lepkavý.

3. Tvarovaný výrobok podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že tuhá (a), kvapalná (b) a flexibilne pôsobiaca (c) živica sú epoxidové živice.

4. Tvarovaný výrobok podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že tuhá epoxidová živica (a) má teplotu topenia v rozsahu od 45 °C do 90 °C, výhodnejšie od 50 °C do 80 °C.

5. Tvarovaný výrobok podľa nároku 3 alebo 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kvapalná epoxidová živica (b) má molekulovú hmotnosť vyššiu ako 350, výhodnejšie vyššiu ako 450.

6. Tvarovaný výrobok podľa nároku 3 až 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že flexibilne pôsobiaca epoxidová živica je zvolená z epoxidových živíc na báze modifikovaného kaučuku, epoxidových živíc na báze modifikovaného polyuretánu, aduktov aminoskupinou ukončených polyoxyalkylénov a polyepoxidov, aduktov kyseliny dimérmastnej a bisfenol-A-diglycidyléterov, aduktov polyéterpolyolov na epoxidovej živici, epoxidových živíc modifikovaných polysulfidom alebo polymerkaptánom alebo zmesí uvedených živíc.

7. Tvarovaný výrobok podľa nároku 3 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako tvrdivo je použitý dikyandiamid v množstve do 5 % hmotn. vzťahnuté na celkovú zmes a prípadne jeden alebo viaceré urýchľovače.

8. Tvarovaný výrobok podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje dodatočne plnivá, pričom minimálne časť plnív sú ľahké plnivá zvolené zo skupiny sklenených dutých guľôčok, fillitu (popolčekka), plastových dutých guľôčok na báze fenolových živíc, epoxidových živíc alebo polyesterov, keramických dutých guľôčok alebo organických ľahkých plnív prírodného pôvodu ako sú zomleté orechové škrupiny, korková múčka alebo koksový prášok.

9. Tvarovaný výrobok podľa minimálne jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že rozpínacia prísada (e) sú expandovateľné guľôčky s mikrodutinami.

10. Tvarovaný výrobok podľa minimálne jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje vlákna na báze aramidových vlákien, uhlíkových vlákien, sklenených vlákien, polyamidových vlákien, polyetylénových vlákien alebo polyesterových vlákien.

11. Tvarovaný výrobok podľa minimálne jedného z nárokov 3 až 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje:

(a) tuhú epoxidovú živicu	od 25 do 50 % hmotn.
(b) kvapalnú epoxidovú živicu	od 10 do 50 % hmotn.
(c) flexibilne pôsobiacu epoxidovú živicu	od 1 do 25 % hmotn.
(d) tvrdivá a urýchľovače	od 1,5 do 5 % hmotn.
(e) rozpínacie prísady	od 0,5 do 5 % hmotn.
(f) ľahké plnivo	od 20 do 40 % hmotn.
(g) plnivá	od 5 do 20 % hmotn.
(h) vlákna	od 0,1 do 5 % hmotn.
(i) pigmenty	od 0 do 1 % hmotn.,

pričom súčet všetkých podielov obsahu dá 100 % hmotn.

12. Použitie tvarovaného výrobku podľa minimálne jedného z predchádzajúcich nárokov na vystuženie a zosilnenie plošných plechových častí a/alebo kovových dutých štruktúr, najmä dutých častí karosérií ako sú rámy karosérie, nosníky a stĺpy karosérie vo výrobe automobilov.

13. Spôsob vystužovania a/alebo zosilňovania častí karosérie, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa nasledujúce podstatné kroky:

- miešanie zložiek podľa minimálne jedného z nárokov 1 až 11
- extrudovanie alebo odlievanie tvarovaných výrobkov pri teplote od 60 °C do 110 °C, výhodnejšie od 70 °C do 90 °C
- ochladenie tvarovaných výrobkov
- nanosenie tvarovaných výrobkov na kovový substrát alebo vnesenie do vystužovanej dutiny, prípadne pri zahriatí na oblasť mäknutia tvarovaného výrobku
- zohriatie na teplotu v rozsahu od 110 do 200 °C, výhodnejšie od 130 °C do 180 °C, pričom objem tvarovaného výrobku expanduje o 50 až 100 % a matrix reaktívnej živice vytvrdne na duroplast.

14. Vozidlo alebo kovová súčiastka, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že boli vystužené alebo zosilnené spôsobom podľa nároku 13.