

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

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**29. September 2011 (29.09.2011)**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 2011/117398 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**  
*C09J 163/00* (2006.01)    *C09J 175/00* (2006.01)

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/054642

**(22) Internationales Anmeldedatum:**  
25. März 2011 (25.03.2011)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
10158076.9    26. März 2010 (26.03.2010)    EP

**(71) Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder** (nur für US): **GÖSSI, Matthias** [CH/CH]; Im Werk 10, CH-8610 Uster (CH). **FINTER, Jürgen** [DE/CH]; Zeunerstrasse 3, CH-8037 Zürich (CH).

**(81) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



**WO 2011/117398 A1**

**(54) Title:** SHAPE MEMORY MATERIAL BASED ON A STRUCTURAL ADHESIVE

**(54) Bezeichnung :** FORMGEDÄCHTNIS-MATERIAL AUF BASIS EINES STRUKTURKLEBSTOFFS

**(57) Abstract:** The invention relates to a composition comprising a) at least one curable structural adhesive, as well as b) at least one thermoplastic elastomer, wherein the thermoplastic elastomer is present as a penetrating polymer network in the structural adhesive. Such a composition constitutes a so-called shape memory material and is suitable for reinforcing cavities in structural components such as for example in automobile bodies.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung umfassend a) mindestens einen härtbaren Strukturklebstoff, sowie b) mindestens ein thermoplastisches Elastomer, wobei das thermoplastische Elastomer als durchdringendes Polymernetzwerk im Strukturklebstoff vorliegt. Eine derartige Zusammensetzung stellt ein sogenanntes Formgedächtnis-Material dar und eignet sich zur Verstärkung von Hohlräumen in strukturellen Bauteilen, wie beispielsweise in Automobilkarosserien.

## FORMGEDÄCHTNIS-MATERIAL AUF BASIS EINES STRUKTURKLEB-STOFFS

### Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Zusammensetzungen umfassend härtbare Strukturklebstoffe, welche als so genannte Formgedächtnis-Materialien ausgebildet sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verstärkungselement zur Verstärkung in Hohlräumen von strukturellen Bauteilen, wie sie beispielsweise bei Automobilkarosserien und dergleichen eingesetzt werden.

10

### Stand der Technik

- Oftmals werden bei Konstruktionen jeglicher Art hohlräumige strukturelle Bauteile eingesetzt. Diese Bauweise erlaubt es, das Gewicht der Konstruktion und den Materialaufwand niedrig zu halten, jedoch gehen bei dieser Bauweise häufig auch Stabilität und Festigkeit verloren. Die Hohlräume bieten zudem, aufgrund der grösseren Oberfläche des hohlen Bauteils, eine grössere Angriffsfläche für Korrosion, falls Feuchtigkeit oder Schmutz in sie eindringt. Ebenfalls können Geräusche, die beispielsweise durch Wind oder Vibrationen verursacht werden, in oder entlang der Hohlräume übertragen werden.
- 15 Aufgrund der Form und/oder des engen Ausmasses solcher Hohlräume ist es vielfach schwierig diese effizient zu verstärken, abzudichten oder die Geräuschübertragung einzudämmen.
- 20

- Insbesondere um die mechanischen Eigenschaften hohlräumiger struktureller Bauteile zu verbessern, ist es weitgehend üblich, lokale Verstärkungselemente in die Bauteile einzusetzen oder einzubauen. Derartige Verstärkungselemente bestehen typischerweise aus Metallen oder Kunststoffen oder aus Kombinationen dieser Werkstoffe. An schwer zugänglichen Stellen, welche beispielsweise erst nach der Montage des Bauteils verstärkt oder abgedichtet werden sollen, werden häufig auch Strukturschäume eingesetzt. Dies ist etwa bei der Herstellung von Fahrzeugstrukturen bzw. Karosserien der Fall. Der Vorteil der Strukturschäume ist, dass sie im nicht expandierten Zustand in einem Hohlraum montiert werden können und später, vor allem durch Temperaturerhöhung ge-
- 25
- 30

schäumt werden können. So kann beispielsweise die Innenwand des Hohlraums auch nach der Montage des Verstärkungselements mittels kathodischer Tauchlackierung (KTL) vollständig beschichtet und erst danach durch Schäumung des Strukturklebstoffs verstärkt werden. Die Schäumung erfolgt dabei

5 typischerweise während der Härtung der KTL-Schicht im Ofen.

Der Nachteil derartiger Verstärkungselemente ist, dass die mechanischen Eigenschaften des Strukturklebstoffs mit dem Schäumungsvorgang beeinträchtigt werden.

## 10 **Darstellung der Erfindung**

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verstärkungselement zur Verfügung zu stellen, welcher die Nachteile des Standes der Technik überwindet und es erlaubt, einen Spalt zwischen Hohlraum und Verstärkungselement zu schliessen, ohne dass dabei die mechanischen Eigenschaften des

15 Strukturklebstoffs beeinträchtigt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 diese Aufgabe gelöst werden kann.

20 Es wurde gefunden, dass sich mit erfindungsgemässen Zusammensetzungen Formgedächtnis-Materialien realisieren lassen, welche insbesondere durch Temperatureinfluss ihre Form ändern und somit in eine gewünschte Richtung expandieren, ohne dass dabei eine Volumenzunahme, beispielsweise durch einen Schäumungsvorgang, einhergeht.

25

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

## 30 **Kurze Beschreibung der Zeichnungen**

Anhand der Zeichnungen werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert. Gleiche Elemente sind in den verschiedenen Figuren mit den glei-

chen Bezugszeichen versehen. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiele beschränkt.

Es zeigen:

- 5 Figur 1 eine schematische Darstellung der Herstellung eines Formkörpers bzw. einer Zusammensetzung in ihrer temporären Form;
- Figur 2 eine schematische Darstellung Verstärkungselementes;
- Figur 3 eine schematische Darstellung der Formänderung und Aushärtung der Zusammensetzung;
- 10 Figur 4 eine schematische Darstellung der Verstärkung eines Hohlraums eines strukturellen Bauteils;
- Figur 5 eine schematische Darstellung eines Verstärkungselements in einem Hohlraum eines strukturellen Bauteils;
- Figur 6 eine schematische Darstellung eines verstärkten strukturellen Bau-  
teils.

In den Figuren sind nur die für das unmittelbare Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

## 20 Wege zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt eine Zusammensetzung umfassend

- i) mindestens einen härtbaren Strukturklebstoff; sowie
  - ii) mindestens ein thermoplastisches Elastomer;
- 25 wobei das thermoplastische Elastomer als durchdringendes Polymernetzwerk im Strukturklebstoff vorliegt.

Beim härtbaren Strukturklebstoff handelt es sich vorzugsweise um eine Epoxidharzzusammensetzung oder um eine Polyurethanzusammensetzung.

30

Handelt es sich beim härtbaren Strukturklebstoff um eine Epoxidharzzusammensetzung, sollte diese eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  aufweisen, welche über Raumtemperatur liegt.

Handelt es sich beim härtbaren Strukturklebstoff um eine Polyurethanzusammensetzung, sollte diese einen Schmelzpunkt aufweist, welcher über Raumtemperatur liegt.

Im vorliegenden Dokument beziehen sich also Angaben zur Glasübergangs-

- 5 temperatur  $T_g$ , auf jene Ausführungsform der erfindungsgemässen Zusammensetzung, bei welcher der härtbare Strukturklebstoff eine Epoxidharzzusammensetzung ist, sofern nichts anderes angegeben ist. Entsprechend beziehen sich Angaben zum Schmelzpunkt auf jene Ausführungsform, bei welcher der härtbare Strukturklebstoff eine Polyurethanzusammensetzung ist.
- 10 Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  sowie Schmelzpunkte werden typischerweise mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) gemessen, wobei die Messungen mit einem Gerät Mettler Toledo 822e bei einer Heizrate von 10°C/min bis 180°C an 5 mg Proben erfolgen. Die Messwerte werden mit Hilfe der DSC-Software aus der gemessenen DSC-Kurve bestimmt.

15

Der Term „durchdringendes Polymernetzwerk“ wird im vorliegenden Dokument in Anlehnung an die Definition eines „Semi-interpenetrierenden Polymernetzwerks“ (semi-interpenetrating polymer network (SIPN)) gemäss IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997) verwendet. Demnach

- 20 umfasst das SIPN mindestens ein Netzwerk sowie mindestens ein lineares oder verzweigtes Polymer, wobei dieses Polymer das Netzwerk zumindest teilweise durchdringt. In der erfindungsgemässen Zusammensetzung bildet das Elastomer das Netzwerk, das Polymer ist Bestandteil des härtbaren Strukturklebstoffs.

25

Die erfindungsgemässen Zusammensetzung, welche ein „Formgedächtnis-Material“ („shape memory material“) darstellt, kann bei ihrer Herstellung oder Verarbeitung in eine bestimmte Form („ursprüngliche Form“) gebracht werden und weist nach dieser Formgebung eine feste Konsistenz auf, das heisst, dass

- 30 der Strukturklebstoff bei einer Temperatur unterhalb seiner Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. unterhalb seines Schmelzpunktes vorliegt. In dieser Form liegt das Elastomer, welches als durchdringendes Polymernetzwerk im Strukturklebstoff vorliegt, im Wesentlichen entspannt vor. Bei Bedarf wird die Zu-

- sammensetzung dann auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. des Schmelzpunkts des Strukturklebstoffs erwärmt und in eine beliebige Form („temporäre Form“) gebracht. In dieser temporären Form liegt das Elastomer in einer gespannten Form vor. Die Zusammensetzung wird
- 5 in dieser temporären Form gehalten und die Temperatur der Zusammensetzung wird wieder unter die Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. unter den Schmelzpunkt des Strukturklebstoffs gesenkt, wodurch sich die Zusammensetzung in der temporären Form verfestigt. In dieser temporären Form ist die Zusammensetzung lagerstabil und kann einer Verarbeitung, beispielsweise
- 10 Stanzen oder Schneiden, unterzogen werden. Wird die Zusammensetzung zu einem späteren Zeitpunkt wieder auf eine Temperatur erwärmt, welche oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. des Schmelzpunkts des Strukturklebstoffs liegt, bringt sich das Elastomer wieder in seine entspannte Form und verformt somit die gesamte Zusammensetzung in ihre ursprüngliche Form.
- 15 Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Formgedächtnis-Material bestehend aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung.
- Insbesondere handelt es sich bei der erfindungsgemässen Zusammensetzung
- 20 um ein Formgedächtnis-Material, welches bei Raumtemperatur (23°C) fest ist, was eine optimale Handhabung des Materials in seiner ursprünglichen und in seiner temporären Form erlaubt.
- Damit die erfindungsgemässen Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist, sollte der härtbare Strukturklebstoff eine Glasübergangstemperatur  $T_g$ , im Fall
- 25 einer Epoxidharzzusammensetzung, bzw. einen Schmelzpunkt, im Fall einer Polyurethanzusammensetzung, aufweisen, welcher über der Raumtemperatur liegt. Ansonsten könnte die erfindungsgemässen Zusammensetzung, nachdem sie in ihre temporäre Form gebracht wurde, das in dieser temporären Form angespannte Elastomer, bei Raumtemperatur nicht in dieser Form halten.
- 30 Vorzugsweise handelt es sich beim härtbaren Strukturklebstoff um
- eine Epoxidharzzusammensetzung mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Bereich von 23°C bis 95°C, insbesondere von 30°C bis 80°C, bevorzugt von 35°C bis 75°C; oder um

- eine Polyurethanzusammensetzung mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 23°C bis 95°C, insbesondere von 30°C bis 80°C, bevorzugt von 35°C bis 75°C.

Weiterhin bevorzugt ist die Oberfläche der erfindungsgemässen Zusammen-

- 5 setzung bei Raumtemperatur nicht klebrig, was ihre Handhabung erleichtert.

Beim härtbaren Strukturklebstoff handelt es sich insbesondere um einen hitze-härtenden Strukturklebstoff, welcher vorzugsweise eine Aushärtungs-temperatur im Bereich von 120°C bis 220°C, insbesondere 160°C bis 200°C,

- 10 aufweist.

Handelt es sich beim härtbaren Strukturklebstoff um einen hitzhärtenden Strukturklebstoff, muss bei der Verarbeitung der Zusammensetzung, bei welcher sie in ihre temporäre Form gebracht wird, darauf geachtet werden, dass die Zusammensetzung nicht soweit erwärmt wird, dass der Aushärtungs-15 vorgang einsetzt.

Meist bevorzugt ist der härtbare Strukturklebstoff eine Epoxidharzzusam-mensetzung umfassend mindestens ein Epoxidharz **A** und mindestens einen

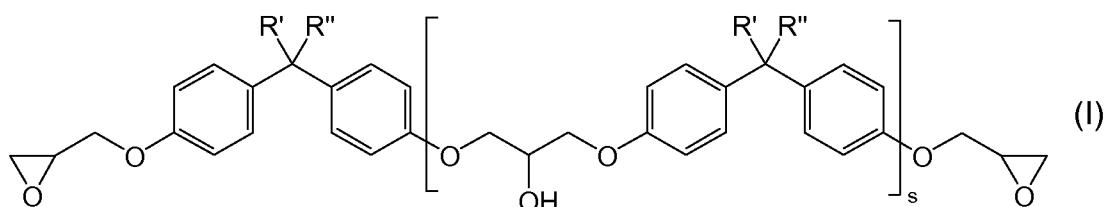
- 20 Härter **B** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

Insbesondere handelt es sich dabei um eine einkomponentige Epoxidharz-zusammensetzung.

Das Epoxidharz **A**, weist durchschnittlich mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül auf und ist insbesondere ein Epoxid-Festharz oder eine Mischung eines

- 25 Epoxid-Festharzes mit einem Epoxid-Flüssigharz. Der Begriff „Epoxid-Festharz“ ist dem Epoxid-Fachmann bestens bekannt und wird im Gegensatz zu „Epoxid-Flüssigharz“ verwendet. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Festharzen liegt über Raumtemperatur.

Bevorzugte Epoxid-Festharze weisen die Formel (I) auf.

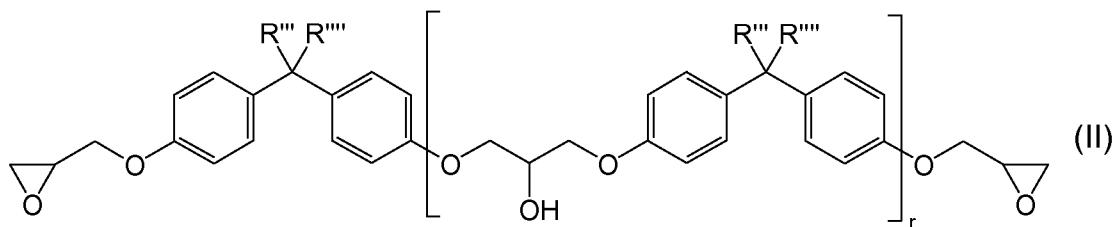


Hierbei stehen die Substituenten R' und R'' unabhängig voneinander entweder für H oder CH<sub>3</sub>. Weiterhin steht der Index s für einen Wert von  $\geq 1$ , insbesondere von  $\geq 1.5$ , bevorzugt von 2 bis 12.

Derartige Epoxid-Festharze sind beispielsweise kommerziell erhältlich von

- 5 Dow Chemical Company, USA, von Huntsman International LLC, USA, oder von Hexion Specialty Chemicals Inc, USA.

Bevorzugte Epoxid-Flüssigharze, welche insbesondere zusammen mit einem Epoxid-Festharz verwendet werden können, weisen die Formel (II) auf.

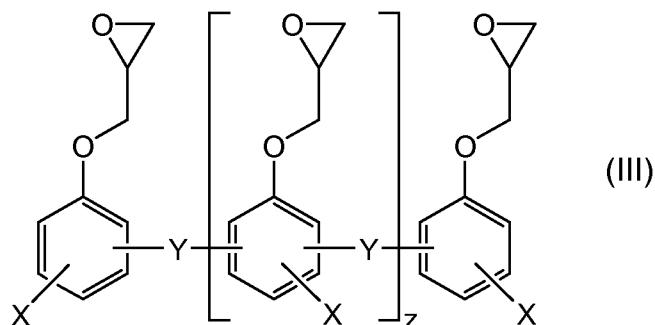


- 10 Hierbei stehen die Substituenten R''' und R'''' unabhängig voneinander entweder für H oder CH<sub>3</sub>. Weiterhin steht der Index r für einen Wert von 0 bis 1. Bevorzugt steht r für einen Wert von  $\leq 0.2$ .

Es handelt sich somit vorzugsweise um Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), von Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F. Die Bezeichnung „A/F“

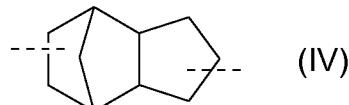
- 15 verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird. Solche Flüssigharze sind beispielsweise unter den Handelsnamen Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 von Huntsman International LLC, USA, oder D.E.R.® 331 oder D.E.R.® 330 von Dow Chemical Company, USA, oder unter dem Handelsnamen Epikote® 828 oder Epikote® 862 von Hexion Specialty Chemicals Inc, USA, kommerziell erhältlich.

Weitere geeignete Epoxidharze sind sogenannte Novolake. Diese weisen insbesondere die folgende Formel (III) auf.



Dabei steht der Rest X für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe.

Der Rest Y steht für  $-\text{CH}_2-$  oder für einen Rest der Formel (IV).



- 5 Weiterhin steht der Index z für einen Wert von 0 bis 7, insbesondere für einen Wert  $\geq 3$ .  
 Insbesondere handelt es sich hierbei um Phenol- oder Kresol-Novolake (Y steht für  $-\text{CH}_2-$ ).  
 Derartige Epoxidharze sind unter dem Handelsnamen EPN oder ECN sowie
- 10 Tactix<sup>®</sup> 556 von Huntsman International, LLC, USA, oder unter der Produktreihe D.E.N.<sup>™</sup> von Dow Chemical Company, USA, kommerziell erhältlich.

- Bevorzugt stellt das Epoxidharz **A** ein Epoxid-Festharz der Formel (I) dar. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthält die hitzhärtende Epoxidharzzusammensetzung sowohl mindestens ein Epoxid-Festharz der Formel (I) als auch mindestens ein Epoxid-Flüssigharz der Formel (II).

- Der Anteil von Epoxidharz **A** beträgt vorzugsweise 2 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des härtbaren Strukturklebstoffs.

Der Härter **B** für Epoxidharze wird durch erhöhte Temperatur aktiviert. Bevorzugt handelt es sich beim Härter **B** um einen Härter, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und

deren Derivate; substituierte Harnstoffe, insbesondere 3-(3-Chlor-4-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron), 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron), sowie Imidazole und Amin-Komplexe.

10 Besonders bevorzugt als Härter **B** ist Dicyandiamid, insbesondere in Kombination mit einem substituierten Harnstoff. Der Vorteil der Kombination von Dicyandiamid mit einem substituierten Harnstoff liegt in der dadurch erzielten beschleunigten Aushärtung der Zusammensetzung.

10

Der Anteil des Härters **B** beträgt vorzugsweise 0.05 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 0.2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des härtbaren Strukturklebstoffs.

15 Der Begriff „Härter“ schliesst im vorliegenden Dokument auch Katalysatoren und katalytisch wirkende Verbindungen mit ein. Dem Fachmann ist in diesem Fall klar, dass beim Einsatz eines Katalysators oder einer katalytisch wirkenden Verbindung als Härter **B**, der Anteil der Härters **B** am gesamten härtbaren Strukturklebstoff im unteren Bereich des angegebenen Wertebereichs liegt.

20 Zusätzlich kann die Epoxidharzzusammensetzung mindestens ein Schlagzähigkeitsmodifikator umfassen.

Unter einem „Schlagzähigkeitsmodifikator“ wird in diesem Dokument ein Zusatz eines organischen Polymers zu einer Epoxidharzmatrix verstanden, der bereits in geringen Mengen, d.h. von typischerweise zwischen 0.1 und 20 25 Gew.-%, eine deutliche Zunahme der Zähigkeit bewirkt und somit in der Lage ist, höhere Schlag- oder Stossbeanspruchung aufzunehmen, bevor die Matrix einreißt oder bricht.

Als Schlagzähigkeitsmodifikatoren eignen sich insbesondere reaktive Flüssigkautschuke auf Basis von Nitrilkautschuk oder Derivate von Polyetherpolyol-Polyurethanen, Core-Shell Polymere und ähnliche dem Fachmann bekannte Systeme.

Geeignete Schlagzähigkeitsmodifikatoren sind als Schlagzähigkeitsmodifikatoren **D** beschrieben in der europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer EP08168009.2, deren Inhalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

- 5 Insbesondere handelt es sich beim Schlagzähigkeitsmodifikator um ein nicht-thermoplastisches Elastomer.

Ebenfalls geeignet ist der härtbare Strukturklebstoff eine einkomponentige, hitzhärtende Polyurethanzusammensetzung, welche bei Raumtemperatur

10 eine feste Konsistenz aufweist.

Einkomponentige, hitzhärtende Polyurethanzusammensetzungen, welche bei Raumtemperatur eine feste Konsistenz aufweisen, sind dem Fachmann bekannt und können unterschiedliche Härtungsmechanismen aufweisen.

15 In einer ersten Ausführungsform werden Polyurethanzusammensetzungen eingesetzt, welche neben einem festen Isocyanatgruppen terminierten Polyurethanpolymer, weiterhin mindestens ein Aldimin, insbesondere ein Polyaldimin, als Härter aufweisen. Beim Erhöhen der Temperatur und der dadurch verursachten Erweichung des Polyurethanpolymers, kann Wasser, insbeson-

20 dere in Form von Luftfeuchtigkeit, in die Polyurethanzusammensetzung eindringen, wodurch es zur Hydrolyse der Aldimine und dadurch zur Freisetzung von Aminen kommt, welche dann mit den Isocyanatgruppen reagieren und zur Aushärtung der Zusammensetzung führen.

Beispielsweise sind derartige geeignete hitzhärtende Polyurethanzusammen-

25 setzungen beschrieben in WO 2008/059056 A1, deren gesamte Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

In einer zweiten Ausführungsform können Polyurethanzusammensetzungen eingesetzt werden, welche neben einem Isocyanatgruppen terminierten Polyu-

30 rethanpolymer weiterhin mindestens einen Härter aufweisen, welcher gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthält und in blockierter Form vorliegt. Die Blockierung kann dabei chemischer oder physikalischer Natur sein. Beispiele für geeignete chemisch blockierte Härter sind über eine Komplexbindung an

Metalle gebundene Polyamine, im Besonderen Komplexverbindungen von Methylendianilin (MDA) und Natriumchlorid. Solche Komplexverbindungen werden üblicherweise mit der Bruttoformel (MDA)<sub>3</sub>·NaCl beschrieben. Ein geeigneter Typ ist als Dispersion in Diethylhexylphthalat unter dem Handelsnamen Cay-  
5 tur® 21 von Chemtura Corp., USA, erhältlich. Der Komplex zersetzt sich beim Erwärmen auf 80 bis 160°C mit bei höherer Temperatur zunehmender Geschwindigkeit, wodurch Methylendianilin als aktiver Härter freigesetzt wird. Beispiele für physikalisch blockierte Härter sind mikroverkapselte Härter. Zur Verwendung als Härter in mikroverkapselter Form insbesondere geeignet sind  
10 zwei- oder mehrwertige Alkohole, kurzkettige Polyesterpolyole, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Aminoalkohole, Hydrazide von Dicarbonsäuren, aliphatische Polyamine, cycloaliphatische Polyamine, Ethergruppenhaltige aliphatische Polyamine, Polyoxyalkylen-Polyamine, beispielsweise erhältlich unter dem Namen Jeffamine® (von Huntsman International LLC, USA),  
15 aromatische Polyamine. Bevorzugt sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyamine, insbesondere Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin.  
Eine ausführliche Aufzählung von geeigneten Härtern zur Verwendung in mikroverkapselter Form ist beispielsweise zu finden auf Seite 14, ab Zeile 25 in  
20 WO 2009/016106 A1, dessen gesamte Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.  
Die Mikroverkapselung dieser Härter kann nach einem der gängigen Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise mittels Sprühtrocknung, Grenzflächenpolymerisation, Koazervation, Tauch- oder Zentrifugenverfahren, Wirbelbett-  
25 verfahren, Vakuum-Verkapselung, elektrostatische Mikroverkapselung. Die so erhaltenen Mikrokapseln haben eine Partikelgrösse von 0.1 bis 100 µm, bevorzugt 0.3 bis 50 µm. Die Grösse der Mikrokapseln ist so bemessen, dass sie sich beim Erhitzen einerseits effektiv öffnen, und andererseits nach der Aus-  
härtung eine optimale Homogenität und damit Kohäsionsfestigkeit des Struk-  
30 turklebstoffs erhalten wird. Sie dürfen weiterhin keinen schädlichen Einfluss auf die Adhäsionseigenschaften des Strukturklebstoffs ausüben. Als Material für die Kapselhülle kommen Polymere in Betracht, die im zu verkapselnden Härter unlöslich sind und einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C aufweisen. Beispiele

für geeignete Polymere sind Kohlenwasserstoff-Wachse, Polyethylenwachse, Wachsester, Polyester, Polyamide, Polyacrylate, Polymethacrylate oder Mischungen mehrerer solcher Polymeren.

- 5 In einer dritten Ausführungsform können Isocyanatgruppen terminierte Polyurethanpolymere eingesetzt werden, deren Isocyanatgruppen mit thermisch labilen Blockierungsgruppen, wie beispielsweise mit Caprolactam, umgesetzt wurden oder solche, deren Isocyanatgruppen zu thermisch labilen Uretdionen dimerisiert wurden.

10

In einer vierten Ausführungsform können Polyurethanzusammensetzungen eingesetzt werden, welche neben einem Hydroxylgruppen terminierten Polyurethanpolymer und/oder mindestens einem polymeren Polyol, wie es vorhergehend beschrieben wurde, weiterhin mindestens einen verkapseltes oder

- 15 oberflächendeaktiviertes Polyisocyanat als Härter umfassen. Verkapselte oder oberflächendeaktivierte Polyisocyanate sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in EP 0 204 970 oder in EP 0 922 720, deren Offenbarung hiermit eingeschlossen ist. Als Polyisocyanate eignen sich dabei die vorhergehend beschriebenen.

20

Handelt es sich beim härtbaren Strukturklebstoff um eine Polyurethan-zusammensetzung sind die Bestandteile zu deren Herstellung, insbesondere Polyisocyanat und Polyol, bezüglich ihrem Molekulargewicht und ihrer Funktionalität, vorzugsweise so zu wählen, dass das Polyurethan einen Schmelzpunkt 25 aufweist, welcher über Raumtemperatur liegt, insbesondere im Bereich von 23 bis 95°C.

Der härtbare Strukturklebstoff kann weitere Bestandteile enthalten, wie sie üblicherweise in härtbaren Strukturklebstoffen eingesetzt werden.

- 30 Insbesondere enthält der härtbare Strukturklebstoff zusätzlich mindestens einen Füllstoff. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wolastonit, Feldspat, Syenith, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt),

Cristobalit, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumoxid, Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente. Als Füllstoff sind sowohl die organisch beschichteten als auch die unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint. Ein 5 weiteres Beispiel sind funktionalisierte Alumoxane, wie sie z. B. in US 6,322,890 beschrieben sind und deren Inhalt hiermit durch Bezugnahme ein- geschlossen wird.

Vorteilhaft beträgt der Anteil des Füllstoffs 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des 10 gesamten härtbaren Strukturklebstoffs.

Als weitere Bestandteile umfasst der härtbare Strukturklebstoff insbesondere auch Thixothropierungsmittel wie beispielsweise Aerosile oder Nanoclays, Zähigkeitsmodifikatoren, Reaktivverdünner sowie weitere dem Fachmann be- 15 kannte Bestandteile.

Typischerweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung kein che- misches Treibmittel oder sonst ein Mittel, welches zu einer Schäumung der Zusammensetzung führt.

20 Meist bevorzugt handelt es sich beim härtbaren Strukturklebstoff um eine ein- komponentige, hitzhärtende Epoxidharzzusammensetzung.

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhandene thermoplastische Elastomer, welches als durchdringendes Polymernetzwerk im Struktur- 25 klebstoff vorliegt, weist vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur  $T_g$ (Elastomer) auf, welche niedriger als die Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. als der Schmelzpunkt des härtbaren Strukturklebstoffs ist.

Insbesondere weist das thermoplastische Elastomer einen Schmelzpunkt auf, welcher über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. dem Schmelzpunkt des 30 härtbaren Strukturklebstoffs liegt. Bevorzugt weist das thermoplastische Elastomer einen Schmelzpunkt von 50°C bis 200°C, insbesondere von 70°C bis 160°C, auf.

Das thermoplastische Elastomer weist vorzugsweise ein Molekulargewicht  $M_w$  von  $\geq 50'000$  g/mol, insbesondere 70'000 bis 300'000 g/mol, auf. In diesem Molekulargewichtsbereich weist das thermoplastische Elastomer den Vorteil auf, dass es thermoplastisch verarbeitbar ist und gute mechanische Eigen-  
5 schaften aufweist. Das Molekulargewicht  $M_w$  bezeichnet hierbei das Ge-  
wichtsmittel des Molekulargewichts.

Meist bevorzugt ist das thermoplastische Elastomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen und Polyolefin-Copolymeren. Beispielsweise  
10 sind dies Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Ethylenvinylacetat (EVA) und dergleichen. Es ist beispielsweise auch denkbar, dass in der erfindungsgemässen Zusammensetzung eine Mischung von zwei oder mehr Elastomeren vorhanden ist.

Der Anteil an thermoplastischem Elastomer beträgt vorzugsweise 1 bis 40  
15 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzung, wird der härtbare Strukturklebstoff bei einer Temperatur über seiner Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. seinem Schmelzpunkt mit dem thermoplastischen Elastomer vermischt bis eine homogene Mischung erhalten wird. Das Vermischen des härtbaren Strukturklebstoffs mit dem thermoplastischen Elastomer erfolgt meist bevorzugt bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Elastomers, beispielsweise in einem Extruder.  
25 Handelt es sich beim härtbaren Strukturklebstoff um einen hitzehärtenden Strukturklebstoff, kann der Strukturklebstoff vor der Zugabe des Härters mit dem Elastomer vermischt werden. Dadurch kann die Temperatur beim Vermischen bis oder sogar über die Aushärtungstemperatur des hitzehärtenden Strukturklebstoffs eingestellt werden, ohne dass es zu einer Aushärtung des  
30 Strukturklebstoffs kommt. Bei höheren Temperaturen wird in der Regel eine effizientere Vermischung erreicht.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung einen Formkörper, welcher einer reversiblen Formgebung unterzogen wurde, wobei die Formgebung die Schritte umfasst:

- a) Erwärmen einer Zusammensetzung, wie sie vorhergehend beschrieben
  - 5 worden ist, auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Epoxidharzzusammensetzung ist, oder auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Polyurethanzusammensetzung ist;
  - b) Verformen der Zusammensetzung, unter Spannung des Elastomers;
  - 10 c) Abkühlen der verformten Zusammensetzung unter die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Epoxidharzzusammensetzung ist, oder unter den Schmelzpunkt des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Polyurethanzusammensetzung ist.
- 15 Figur 1 zeigt schematisch die Herstellung eines erfindungsgemäßen Formkörpers aus einer Zusammensetzung auf der Basis einer Epoxidharzzusammensetzung, wie sie vorhergehend beschrieben wurde.
- Dabei liegt die feste Zusammensetzung 1 in ihrem Ausgangszustand Z1 in der 20 ursprünglichen Form vor, in welcher sie beispielsweise bei ihrer Herstellung gebracht wurde. In einem ersten Schritt wird die Zusammensetzung dann um eine Temperatur  $\Delta T_1$  auf eine Temperatur erwärmt, welche über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Epoxidharzzusammensetzung liegt, jedoch, im Fall einer hitzhärtenden Epoxidharzzusammensetzung, unterhalb ihrer Aushärtungstemperatur. Befindet sich die Zusammensetzung in diesem Zustand Z2, 25 wird sie unter Einwirkung einer Kraft F in ihre temporäre, noch verformbare Form 2 gebracht. In dieser temporären, noch verformbaren Form, wie sie in Zustand Z3 dargestellt ist, liegt das Elastomer in gespannter Form vor. Die Zusammensetzung wird in dieser temporären Form gehalten und die Temperatur der Zusammensetzung wird wieder um die Temperatur  $\Delta T_1$  auf eine Temperatur 30 erniedrigt, welche unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Epoxidharzzusammensetzung liegt. Dabei verfestigt sich die Zusammensetzung und liegt nun fest in ihrer temporären Form 3 vor, so wie es in Zustand Z4 gezeigt ist. In diesem Zustand als Formkörper ist die Zusammensetzung lagerstabil

und kann weiter verarbeitet werden. So kann der Formkörper gestanzt oder geschnitten werden und/oder insbesondere an einem Träger angebracht werden oder in einem zu verstärkenden Hohlraum eines strukturellen Bauteils angeordnet werden.

5

Das Verformen der erfindungsgemässen Zusammensetzung, bei welcher sie in ihre temporäre Form gebracht wird, erfolgt typischerweise durch Pressen, Walzen, Ziehen und dergleichen. Wichtig ist beim Verformen, dass die Zusammensetzung im verformten Zustand auf eine Temperatur unterhalb der

- 10 Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. des Schmelzpunkts des härtbaren Strukturklebstoffs abgekühlt werden kann, damit sie in ihrer temporären Form verbleibt.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verstärkungselement zur Verstärkung in Hohlräumen von strukturellen Bauteilen umfassend 15 einen Träger, an welchem ein Formkörper gemäss vorhergehender Beschreibung angebracht ist.

Dieser Träger kann aus beliebigen Materialien bestehen. Insbesondere besteht der Träger aus einem aus einem Kunststoff, aus einem Metall oder aus einer Kombination von Kunststoff und Metall.

- 20 Bevorzugte Kunststoffe sind Polyurethane, Polyamide, Polyester und Polyolefine und Polyolefin-Copolymere, insbesondere hochtemperaturbeständige Polymere wie Poly(phenylenether), Polysulfone oder Polyethersulfone. Meist bevorzugte Kunststoffe sind Polyamide (PA) wie PA6 oder PA66, Polyethylen und Polypropylen sowie Polystyrol und Copolymere wie Acrylnitril-Butadien-

25 Styrol (ABS). Bevorzugte Metalle sind Aluminium, Stahl, Nickel und Legierungen dieser Metalle. Das Metall kann weiterhin unbehandelt vorliegen oder es kann mit geeigneten Mitteln, beispielsweise zur Verhinderung von Korrosion oder zur Verbesserung der Haftung vorbehandelt sein.

Der Träger kann weiterhin einen beliebigen Aufbau und eine beliebige Struktur 30 aufweisen. Es kann beispielsweise massiv, hohl oder geschäumt sein oder eine gitterartige Struktur aufweisen. Die Oberfläche des Trägers kann typischerweise glatt, rau oder strukturiert sein.

Der Träger kann, zusätzlich zur seiner Funktion als Träger für die erfindungsgemäße Zusammensetzung bzw. dem aus ihr hergestellten Formteil, zur strukturellen Verstärkung oder zur Abdichtung des Bauteils oder auch zur Geräuschdämmung beitragen.

- 5 Der Träger kann weiterhin mindestens ein Befestigungsmittel, insbesondere einen Clip, zur Befestigung und Platzierung des Verstärkungselements in einem Hohlraum aufweisen. Die Befestigung des Verstärkungselements mit einem Clip eignet sich insbesondere für Anwendungen, bei welchen die gesamte Oberfläche des Bauteils, also auch die Hohlrauminnenwand, beispielsweise für 10 eine Tauchlackierung erreichbar sein muss. In solchen Fällen ist eine Befestigung beispielsweise durch Verkleben nicht geeignet, da der Lack die Stelle der Verklebung nicht erreichen kann.

- Meist bevorzugt besteht der Träger aus einem Kunststoff, welcher mit einem Metall beschichtet ist. Als Kunststoff und als Metall sind dabei die vorhergehend beschriebenen Materialien bevorzugt.
- Das Metall, mit welchem der Kunststoff beschichtet ist, kann dabei auf beliebige Art und Weise am Kunststoff befestigt sein. Beispielsweise erfolgt die Befestigung durch mechanische Befestigungsmittel wie Nägel, Schrauben, 20 Nieten, mechanischen Clips, Klemmen, Bördeln und dergleichen, oder durch Verkleben des Metalls mit dem Kunststoff. Weiterhin kann das Metall auch mittels Kunststoffgalvanisierung auf den Kunststoff aufgetragen worden sein.
- Meist bevorzugt beträgt die Schichtdicke der Metallschicht auf dem Kunststoffträger 0.03 bis 1.5 mm.

- 25 Der Träger aus Kunststoff, welcher mit einem Metall beschichtet ist, weist gegenüber einem reinen Metallträger den Vorteil auf, dass er einerseits leichter ist und dass er andererseits, durch die Eigenschaften des Kunststoffs wie die Wahl des Materials und dessen Verarbeitung, in seinen mechanischen Eigenschaften und in seiner Ausgestaltung sehr breit variiert werden kann. Der Vorteil der Metallbeschichtung gegenüber einem reinen Kunststoffträger ist, dass die Metalle in der Regel haftfreundlicher sind. Ein weiterer Vorteil der Metallbe-

schichtung ist, dass bei hitzhärtenden Strukturklebstoffen die Metallschicht sehr lokal und effizient durch Induktion erwärmt werden kann.

Figur 2 zeigt einen Träger 5 aus einem Kunststoff, welcher mit einem Metall 8 5 beschichtet ist. Das Metall ist dabei mit Nägeln 9 am Träger befestigt. Auf der Metallschicht befindet sich ein Formkörper 3, bestehend aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung in ihrem temporären Zustand.

Figur 3 zeigt schematisch ein Verstärkungselement, bestehend aus einem 10 Träger 5, an welchem ein Formkörper 3 aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung mit hitzhärtender Epoxidharzzusammensetzung als Strukturklebstoff und Elastomer in ihrer temporären Form, angebracht ist, in seinem Ausgangszustand Z4. In einem ersten Schritt wird der Formkörper 3 dann um 15 eine Temperatur  $\Delta T_1$  auf eine Temperatur erwärmt, welche über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Epoxidharzzusammensetzung liegt, wobei sich das Elastomer entspannt und zu einer Verformung des Formkörpers bzw. der Zusammensetzung 1 in ihre ursprüngliche Form führt. Dies entspricht Zustand Z5 in Figur 3. Danach wird die Temperatur weiter um  $\Delta T_2$  auf eine Temperatur erhöht, bei welcher die Epoxidharzzusammensetzung aushärtet. Die ausgehärtete 20 Zusammensetzung 4 ist in Zustand Z6 gezeigt.

Die Temperaturerhöhung, welche zur Verformung des Formkörpers führt, und die Temperaturerhöhung zur Aushärtung des Strukturklebstoffs, müssen nicht zwingend zweistufig verlaufen. Es ist durchaus möglich, die beiden Schritte 25 durch einen stetigen Temperaturanstieg nacheinander ablaufen zu lassen.

Weiterhin umfasst die Erfindung die Verwendung eines Verstärkungselements, wie es vorhergehend beschrieben wurde, zur Verstärkung in Hohlräumen von strukturellen Bauteilen. Vorzugsweise werden derartige strukturelle Bauteile in 30 Karosserien und/oder Rahmen von Transport- und Fortbewegungsmitteln, insbesondere von Fahrzeugen zu Wasser oder zu Land oder von Luftfahrzeugen, eingesetzt. Bevorzugt umfasst die Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemässen Verstärkungselements in Karosserien oder Rahmen von Au-

tomobilen, Lastkraftwagen, Eisenbahnwagen, Booten, Schiffen, Hubschraubern und Flugzeugen, meist bevorzugt in Automobilen.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ver-
- 5 stärkung in Hohlräumen von strukturellen Bauteilen umfassend die Schritte:
- a') Platzieren eines Verstärkungselements gemäss vorhergehender Be-  
schreibung in den Hohlraum eines strukturellen Bauteils;
- b') Erwärmen des Formkörpers 3 auf dem Verstärkungselement auf eine  
Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härtbaren Struktur-
- 10 klebstoffs, wenn dieser eine Epoxidharzzusammensetzung ist, oder auf eine  
Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des härtbaren Strukturklebstoffs,  
wenn dieser eine Polyurethanzusammensetzung ist, wodurch der Formkörper  
in seine Form vor der Formgebung, also in die ursprüngliche Form, zurückgeht;
- c') Aushärten des härtbaren Strukturklebstoffs.

15

- In einer Ausführungsform des beschriebenen Verfahrens zur Verstärkung in  
Hohlräumen von strukturellen Bauteilen, bei welchem die Massgabe gilt, dass  
der Träger des Verstärkungselements aus einem durch Induktion erwärmbaren  
Metall oder aus einem Material besteht, welcher mit einem durch Induktion er-  
20 wärmbaren Metall beschichtet ist, und mit der Massgabe, dass der härtbare  
Strukturklebstoff eine hitzehärtender Strukturklebstoff ist, werden die Schritte  
b') und c') durch Induktion, das heisst durch ein elektromagnetisches Wechselfeld  
einer Induktionsspule, bewirkt.

- 25 Figur 4 zeigt analog zu Figur 3 schematisch die Verstärkung in einem Hohl-  
raum eines strukturellen Bauteils 6, wobei im Inneren des strukturellen Bauteils  
ein Verstärkungselement, bestehend aus einem Träger 5 und mehreren Form-  
köpern 3 aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung mit hitzehärten-  
der Epoxidharzzusammensetzung als Strukturklebstoff und Elastomer in ihrer  
30 temporären Form, angebracht ist. Der Träger des Verstärkungselements ist  
dabei mit einem Clip 7 am strukturellen Bauteil befestigt. Der Formkörper bzw.  
die Zusammensetzung liegt dabei in seiner temporären Form vor (Zustand Z4)  
und wird anschliessend um eine Temperatur  $\Delta T_1$  auf eine Temperatur erwärmt,

welche über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härtbaren Strukturklebstoffs liegt. Dabei entspannt sich das Elastomer und führt zu einer Verformung des Formkörpers bzw. der Zusammensetzung 1 in ihre ursprüngliche Form, wodurch der offen gelassene Spalt 10 zwischen Verstärkungselement und Hohlraum geschlossen wird und sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung an die Hohlrauminnenwand haftet (Zustand Z5). Nach einer weiteren Temperaturerhöhung um eine Temperatur  $\Delta T_2$  härtet der hitzhärtende Strukturklebstoff aus. Figur 4, Zustand Z6, zeigt das verstärkte strukturelle Bauteil mit der ausgehärteten Zusammensetzung 4.

10

Figur 5 zeigt ein Verstärkungselement, wie es in einem Hohlraum 10 eines strukturellen Bauteils 6 eingesetzt wird vor der Verformung des Formkörpers bzw. der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in ihrer temporären Form 3, welche sich auf einem Träger 5 befindet.

15

Figur 6 zeigt das Verstärkungselement aus Figur 5 wie es in einem Hohlraum eines strukturellen Bauteils 6 eingesetzt ist, wobei das Formteil bzw. die erfindungsgemäße Zusammensetzung in diesem Fall bereits in seine ursprüngliche Form zurückgegangen ist und an die Innenwände des strukturellen Bauteils 6 haftet. Weiterhin zeigt Figur 6 die ausgehärtete Zusammensetzung

20 4.

Die Form und Struktur erfindungsgemässer Verstärkungselemente kann gemäss ihrem Einsatzort beliebig gewählt werden.

25

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine gehärtete Zusammensetzung, wie sie durch einen Härtungsvorgang, insbesondere durch Hitzhärtung, aus einer vorhergehend beschriebenen Zusammensetzung erhältlich ist.

### **Beispiele**

30

Im Folgenden sind Ausführungsbeispiele aufgeführt, welche die beschriebene Erfindung näher erläutern sollen. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf diese beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

### Testverfahren

Der **Elastizitätsmodul** (E-Modul) und die **Fliessspannung** wurden, in Anlehnung an DIN EN ISO 604, bei einer konstanten Deformationsgeschwindigkeit von 10 mm/min an ausgehärteten Probekörpern der Abmessung 10x10x6 mm (LxBxH) bestimmt. Der E-Modul wurde als Sekantenmodul für die Dehnungsdifferenz von 0.5 und 1 % bestimmt. Die Fliessspannung entspricht dem Schnittpunkt zweier Sekanten der Dehnungsdifferenzen von 0.5 und 1 % bzw. 10 und 15 %.

Die **Formstabilität** des Materials in der temporären Form wurde während 7 Tagen bei Normklima (23°C / 50% Luftfeuchtigkeit) („*Relaxation*“), das **Rückstellvermögen** zur ursprünglichen Form nach 7 Tagen Lagerung bei Normklima bestimmt. Die Dimensionen der ursprünglichen Form der Probekörper misst 10x10x6 mm (LxBxH). Die Höhe in ursprünglicher Form ( $H_0$ ) betrug also 6 mm. Durch Pressen bei erhöhter Temperatur und anschliessendem Abkühlen wurden die Probekörper in die temporäre Form mit einer Höhe von 3 mm gebracht ( $H_{Temp}$ ), was einer Kompression von 50 % entspricht und somit beim Rückstellvorgang einen Höhengewinn von 100 % erlaubt.

Die Relaxation ist hier definiert als:

$$\text{Relaxation [%]} = \frac{H_{Temp}(\text{Tag 7}) - H_{Temp}(\text{Tag 0})}{H_{Temp}(\text{Tag 0})} \cdot 100$$

20

Das Rückstellvermögen ist bestimmt als:

$$\text{Rückstellvermögen [%]} = \frac{H_0(\text{Tag 7, nach Aushärtung})}{H_0(\text{Tag 0})} \cdot 100$$

### Herstellung der Probekörper

Für die folgenden Beispiele wurde ein Strukturklebstoff auf Basis von Epoxidharzzusammensetzungen verwendet. Die in den Beispielen 1 bis 6 verwendeten thermoplastischen Elastomere sind ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Elvax® 470, erhältlich von DuPont Company, USA), ein Ethylen-Octen Copolymer (Engage® 8450, erhältlich von Dow Chemical Company, USA) und ein thermoplastisches Polyurethan (Pearlbond® D12C75, erhältlich von Merquinsa S.L., Spanien).

	<b>Ref</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Araldite® GT 7004 <sup>a)</sup>	85.4	88.3	79.5	57.9	79.5	57.9	57.9
Araldite® GY 250 <sup>a)</sup>							
Dicyandiamid <sup>b)</sup>	1.6	1.7	1.5	1.1	1.5	1.1	1.1
Jeffamine® D230 <sup>a)</sup>							
Armeen® CD <sup>c)</sup>							
Elvax® 470			9	31			
Engage® 8450					9	31	
Pearlbond® D12C75							31
Luvopor® OB <sup>d)</sup>	3						
Aerosil® <sup>e)</sup>	10	10	10	10	10	10	10
Relaxation [%]	-	0	0	0	0	0	0
Rückstellvermögen [%]	-	0	50	90	65	90	55
E-Modul [MPa]	230	1700	1500	480	1400	740	2200
Fliessspannung [MPa]	11	60	47	20	48	30	65

Tabelle 1 Formulierungen **1** bis **6** und Referenzschaum **Ref** in Gew.-% so wie Resultate;

<sup>a)</sup> erhältlich von Huntsman International LLC, USA;

<sup>b)</sup> erhältlich von AlzChem GmbH, Deutschland;

<sup>c)</sup> erhältlich von Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Schweden;

<sup>d)</sup> erhältlich von Lehmann&Voss&Co, Deutschland;

<sup>e)</sup> erhältlich von Wacker Chemie AG, Deutschland.

Die Formulierungen **1** bis **6** sowie der Referenzschaum **Ref** wurden hergestellt durch Vermischen der Bestandteile gemäss Tabelle 1 in den entsprechenden

- 5 Gewichtsprozenten auf einem Doppelschneckenextruder bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des jeweils verwendeten thermoplastischen Elastomeren bzw. unterhalb der Zersetzungstemperatur des chemischen Treibmittels (**Ref**).

Der Strukturklebstoff wurde bei allen Probekörpern während 60 min bei 180°C 10 ausgehärtet.

**Bezugszeichenliste**

- 1      Zusammensetzung in der ursprünglichen Form
- 2      Zusammensetzung (verformbar)
- 5      3      Formkörper (temporäre Form)
- 4      Ausgehärtete Zusammensetzung
- 5      Träger
- 6      strukturelles Bauteil
- 7      Clip
- 10     8      Metallschicht
- 9      Nagel
- 10     Spalt
- F      Kraft
- Z1     Zustand der Zusammensetzung in ursprünglicher Form
- 15     Z2     Zustand der verformbaren Zusammensetzung
- Z3     Zustand der Zusammensetzung im temporären Zustand (Formkörper)
- Z4     Zustand der ausgehärteten Zusammensetzung
- $\Delta T_1$  Temperaturunterschied zwischen Temperatur unterhalb der  $T_g$  der Epoxidharzzusammensetzung und Temperatur oberhalb des  $T_g$  der Epoxidharzzusammensetzung
- 20      $\Delta T_2$  Temperaturunterschied zwischen Temperatur oberhalb der  $T_g$  der Epoxidharzzusammensetzung und der Aushärtungstemperatur der Epoxidharzzusammensetzung

## Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend
  - i) mindestens einen härtbaren Strukturklebstoff; sowie
  - ii) mindestens ein thermoplastisches Elastomer;

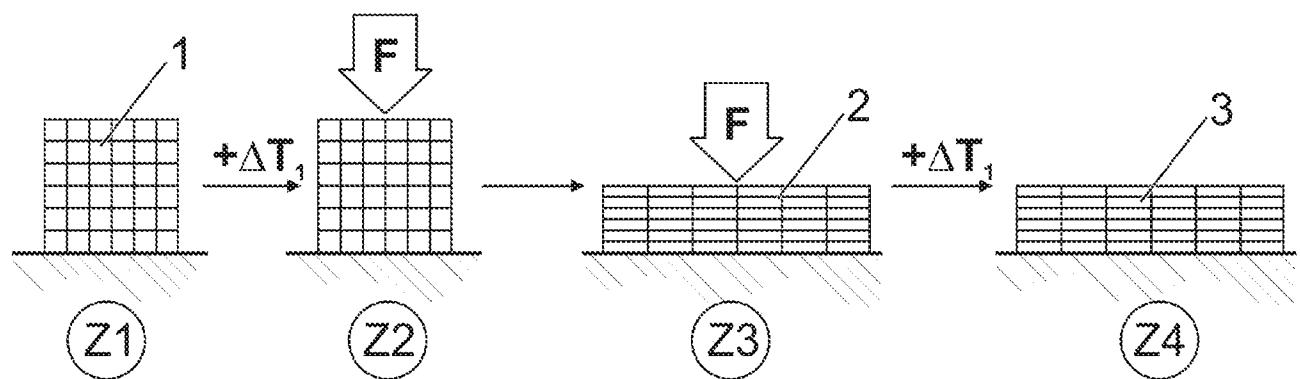
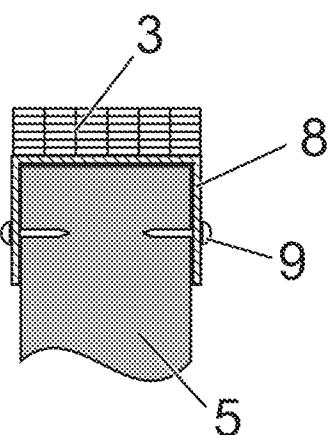
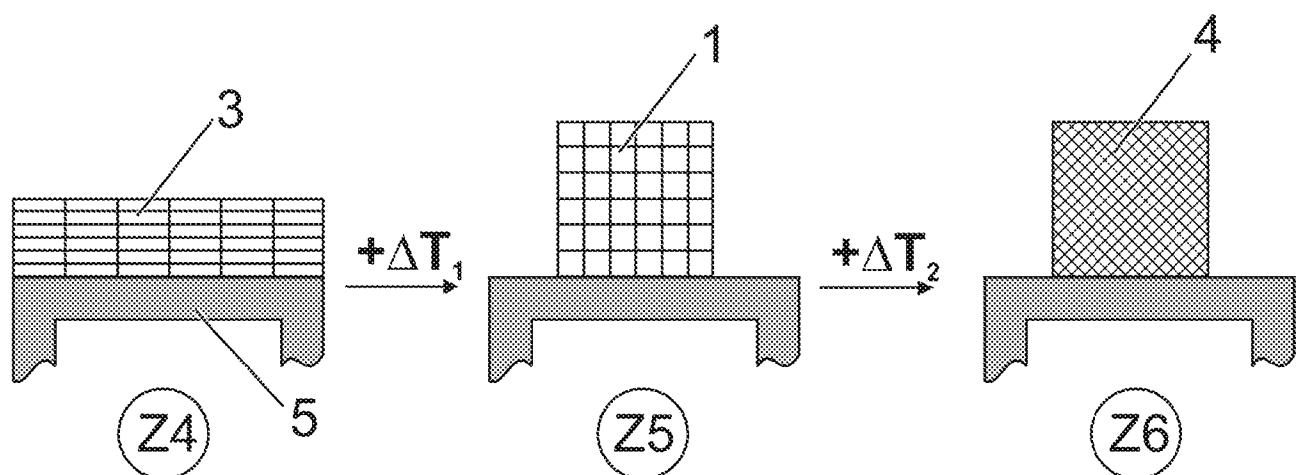
5 dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Elastomer als durchdringendes Polymernetzwerk im Strukturklebstoff vorliegt.

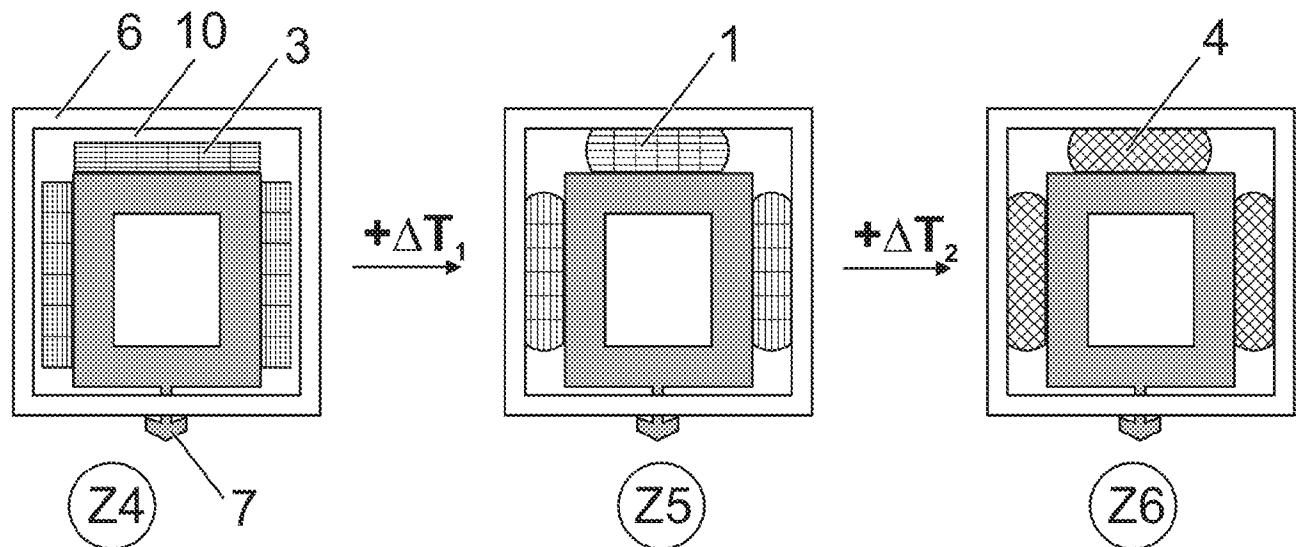
10

- 2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der härtbare Strukturklebstoff ein hitzhärtender Strukturklebstoff ist.
- 15 3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der hitzhärtende Strukturklebstoff eine Aushärtungstemperatur von 120°C bis 220°C aufweist.
- 20 4. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der härtbare Strukturklebstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Epoxidharzzusammensetzung und Polyurethanzusammensetzung.
- 25 5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der härtbare Strukturklebstoff eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Bereich von 23°C bis 95°C aufweist, wenn der härtbare Strukturklebstoff eine Epoxidharzzusammensetzung ist; oder einen Schmelzpunkt im Bereich von 23°C bis 95°C aufweist, wenn der härtbare Strukturklebstoff eine Polyurethanzusammensetzung ist.
- 30 6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der härtbare Strukturklebstoff eine Epoxidharzzusammensetzung ist umfassend mindestens ein Epoxidharz **A** und mindestens einen Härter **B** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

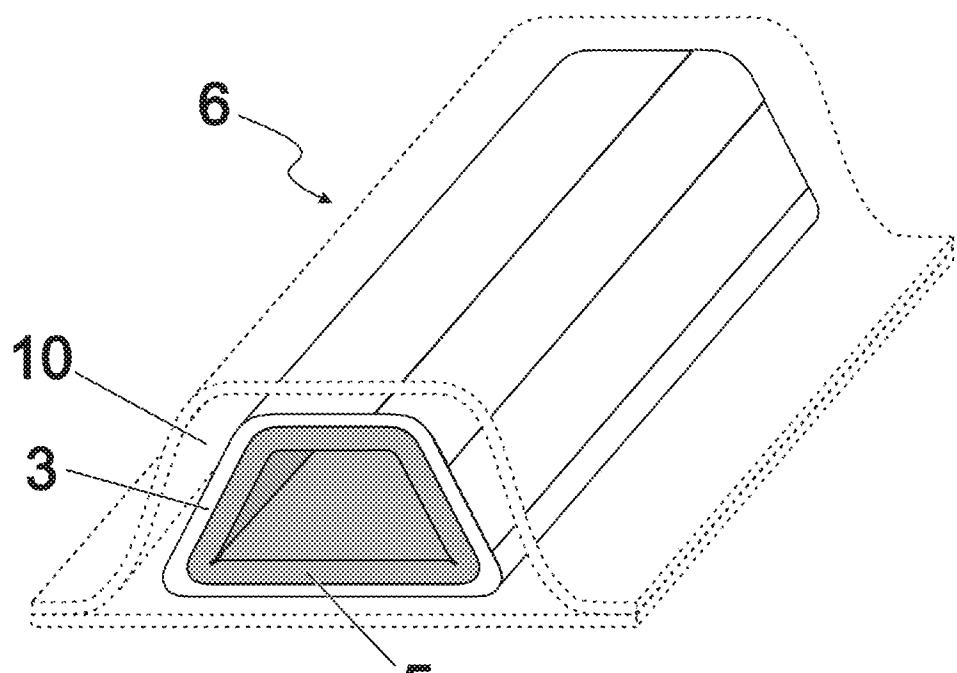
7. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomer ein Molekulargewicht  $M_w$  von  $\geq 50'000$  g/mol aufweist.
- 5 8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Elastomer einen Schmelzpunkt aufweist der
  - über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härtbaren Strukturklebstoffs liegt, wenn dieser eine Epoxidharzzusammensetzung ist; bzw.
  - über dem Schmelzpunkt des härtbaren Strukturklebstoffs liegt, wenn dieser eine Polyurethanzusammensetzung ist.
- 10 9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Elastomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen und Polyolefin-Copolymeren.
- 15 10. Formkörper (3), dadurch gekennzeichnet, dass er einer reversiblen Formgebung unterzogen wurde, wobei die Formgebung die Schritte umfasst:
  - a) Erwärmen einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 4 bis 9
    - 20 auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Epoxidharzzusammensetzung ist, oder auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Polyurethanzusammensetzung ist;
    - b) Verformen der Zusammensetzung, unter Spannung des Elastomers;
    - c) Abkühlen der verformten Zusammensetzung unter die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Epoxidharzzusammensetzung ist, oder unter den Schmelzpunkt des härtbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Polyurethanzusammensetzung ist.
- 25 30

11. Verstärkungselement zur Verstärkung in Hohlräumen von strukturellen Bauteilen umfassend einen Träger (5), an welchem ein Formkörper (3) gemäss Anspruch 10 angebracht ist.
- 5 12. Verstärkungselement gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger (5) aus einem Kunststoff, aus einem Metall oder aus einer Kombination von Kunststoff und Metall besteht.
- 10 13. Verstärkungselement gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger (5) aus einem Kunststoff besteht, welcher mit einem Metall beschichtet ist.
14. Verfahren zur Verstärkung in Hohlräumen von strukturellen Bauteilen umfassend die Schritte:
  - 15 a') Platzieren eines Verstärkungselementes gemäss einem der Ansprüche 11 bis 13 in den Hohlraum eines strukturellen Bauteils;
  - b') Erwärmen des Formkörpers (3) auf dem Verstärkungselement auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des härbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Epoxidharzzusammensetzung ist, oder auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des härbaren Strukturklebstoffs, wenn dieser eine Polyurethanzusammensetzung ist;
  - c') Aushärten des härbaren Strukturklebstoffs.
- 25 15. Verfahren gemäss Anspruch 14, mit der Massgabe, dass der Träger (5) des Verstärkungselementes aus einem induktiv heizbaren Metall oder aus einem Material besteht, welcher mit einem induktiv heizbaren Metall beschichtet ist; und mit der Massgabe, dass der härbare Strukturklebstoff eine hitzehärtender Strukturklebstoff ist; dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte b') und c') durch Induktion bewirkt werden.

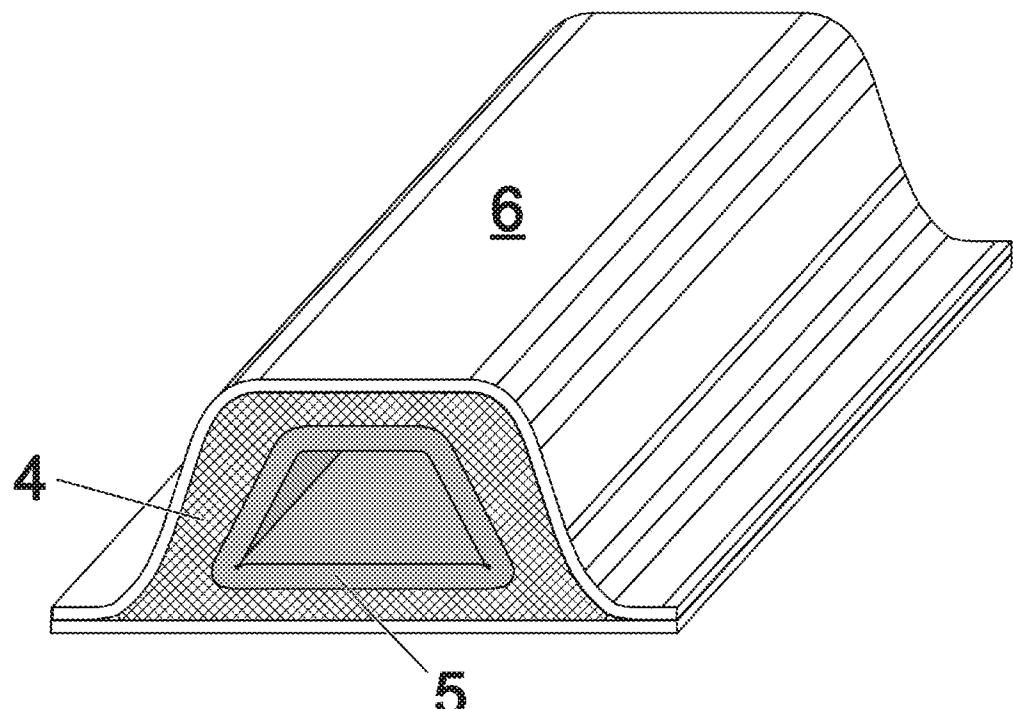
**Figur 1****Figur 2****Figur 3**



Figur 4



Figur 5



**Figur 6**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/054642

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C09J163/00 C09J175/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	EP 2 182 025 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 5 May 2010 (2010-05-05) examples 1,2,8; tables 2,3 -----	1-4,6,7, 9
X	EP 1 155 084 A1 (SIKA CORP [US]) 21 November 2001 (2001-11-21) examples 1,2 -----	1,2,4,6, 7,9
A	WO 2009/016106 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; FINTER JUERGEN [CH]; BLANK NORMAN [CH]; BURCH) 5 February 2009 (2009-02-05) the whole document -----	1-15
X	WO 00/02968 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 20 January 2000 (2000-01-20) example 2 ----- -----	1-7,9
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 May 2011	30/05/2011

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Marquis, Damien
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No  
PCT/EP2011/054642

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R. E. TOUHSAENT, D. A. THOMAS, AND L. H. SPERLING: "EPOXY/ACRYLIC SIMULTANEOUSINTERPENETRATING NETWORKS", J. POLYMER SCI.: SYMPOSIUM, no. 46, 1974, pages 175-190, XP002597611, page 177 - page 178 -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/054642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 2182025	A1 05-05-2010	AT 483751 T CN 101724225 A KR 20100048943 A US 2010108258 A1			15-10-2010 09-06-2010 11-05-2010 06-05-2010
EP 1155084	A1 21-11-2001	AT 269881 T AU 1319900 A CA 2349891 A1 DE 69918335 D1 DE 69918335 T2 ES 2229789 T3 JP 2002529566 T WO 0027920 A1 US 6387470 B1 US 6368438 B1			15-07-2004 29-05-2000 18-05-2000 29-07-2004 25-08-2005 16-04-2005 10-09-2002 18-05-2000 14-05-2002 09-04-2002
WO 2009016106	A1 05-02-2009	EP 2019027 A1 EP 2183150 A1			28-01-2009 12-05-2010
WO 0002968	A1 20-01-2000	AU 4732199 A CN 1308662 A DE 69934230 T2 EP 1098945 A1 JP 2002520441 T US 7005394 B1			01-02-2000 15-08-2001 11-10-2007 16-05-2001 09-07-2002 28-02-2006

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/054642

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C09J163/00 C09J175/00  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	EP 2 182 025 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 5. Mai 2010 (2010-05-05) Beispiele 1,2,8; Tabellen 2,3 -----	1-4,6,7, 9
X	EP 1 155 084 A1 (SIKA CORP [US]) 21. November 2001 (2001-11-21) Beispiele 1,2 -----	1,2,4,6, 7,9
A	WO 2009/016106 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; FINTER JUERGEN [CH]; BLANK NORMAN [CH]; BURCH) 5. Februar 2009 (2009-02-05) das ganze Dokument -----	1-15
X	WO 00/02968 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Beispiel 2 ----- ----- -/-	1-7,9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Mai 2011

30/05/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, Damien

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/054642

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	R. E. TOUHSAENT, D. A. THOMAS, AND L. H. SPERLING: "EPOXY/ACRYLIC SIMULTANEOUSINTERPENETRATING NETWORKS", J. POLYMER SCI.: SYMPOSIUM, Nr. 46, 1974, Seiten 175-190, XP002597611, Seite 177 - Seite 178 -----	1-6

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/054642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 2182025	A1 05-05-2010	AT 483751 T CN 101724225 A KR 20100048943 A US 2010108258 A1			15-10-2010 09-06-2010 11-05-2010 06-05-2010
EP 1155084	A1 21-11-2001	AT 269881 T AU 1319900 A CA 2349891 A1 DE 69918335 D1 DE 69918335 T2 ES 2229789 T3 JP 2002529566 T WO 0027920 A1 US 6387470 B1 US 6368438 B1			15-07-2004 29-05-2000 18-05-2000 29-07-2004 25-08-2005 16-04-2005 10-09-2002 18-05-2000 14-05-2002 09-04-2002
WO 2009016106	A1 05-02-2009	EP 2019027 A1 EP 2183150 A1			28-01-2009 12-05-2010
WO 0002968	A1 20-01-2000	AU 4732199 A CN 1308662 A DE 69934230 T2 EP 1098945 A1 JP 2002520441 T US 7005394 B1			01-02-2000 15-08-2001 11-10-2007 16-05-2001 09-07-2002 28-02-2006