



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 586**

51 Int. Cl.:  
**B21D 39/02** (2006.01)  
**F16B 11/00** (2006.01)  
**B62D 27/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08855792 .1**  
96 Fecha de presentación : **03.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2231348**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **Procedimiento de producción de una unión.**

30 Prioridad: **03.12.2007 GB 0723601**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.10.2011**

73 Titular/es: **ZEPHYROS Inc.**  
**160 Mclean Drive**  
**Romeo, Michigan 48065, US**

72 Inventor/es: **Morral, Xavier;**  
**Turegano, Francisco;**  
**Miller, Ira y**  
**Henry, Christophe**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 365 586 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Procedimiento de producción de una unión

La presente invención se refiere a mejoras en o relacionadas con la producción de uniones. En particular, la invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de uniones en la fabricación de automóviles y, más particularmente, en la unión de paneles de automóviles mediante la producción de un borde plegado en dos. La invención además concierne a la mejora de la prevención del óxido en las uniones formadas de este modo.

En la fabricación de muchos artículos, incluidos vehículos de transporte, tales como automóviles que incluyen coches, camiones, autobuses, caravanas y similares, vehículos aeroespaciales y trenes, es necesario sellar una unión entre dos superficies que están adyacentes entre sí, a menudo sellar superficies en planos generalmente paralelos, por ejemplo superficies (tales como paneles) que están empalmadas a tope o solapadas mutuamente. La patente de EE.UU. 4.719.689 ilustra dicha técnica. La invención es aplicable a dicho sellado y es particularmente útil en la formación de un borde plegado en dos, tal como se puede encontrar en el cuerpo de un vehículo. La invención también se refiere a un procedimiento de sellar una unión entre dos superficies adyacentes.

Un borde plegado en dos entre dos paneles se forma plegando una porción del borde extendido de un panel sobre una porción del borde de un segundo panel y sellando el borde del segundo panel dentro de la porción del borde extendido del primer panel. Los bordes plegados en dos se pueden encontrar en varias ubicaciones en cuerpos de vehículos en los que dos paneles se juntan, por ejemplo en puertas, tapas de maleteros y capós. Por ejemplo, se puede formar una puerta de un vehículo a partir de un panel interno y un panel externo unidos a lo largo de sus bordes externos por un borde plegado en dos que se forma plegando la porción del borde extendido del panel externo sobre la porción del borde del panel interno para formar una unión solapada y engarzando mutuamente los bordes. Por tanto, es necesario un sello entre el borde del panel externo y la superficie adyacente del panel interno para mantener la humedad fuera del espacio entre los paneles y prevenir la corrosión. Tradicionalmente se han usado dos o tres materiales diferentes para proporcionar la unión, un adhesivo, una capa de recubrimiento pintable y, quizá, una capa protectora tal como una cera. La presente invención permite producir la unión empleando menos materiales.

Si la puerta de un vehículo es dañada, en ocasiones se puede reparar sustituyendo sólo el panel externo, pero, si eso se ha realizado, es claramente deseable (desde el punto de vista del propietario del vehículo) que la puerta reparada se parezca lo más posible a la original, no sólo en calidad sino también en aspecto. En la práctica, una de las partes más difíciles del trabajo de reparación es sellar el borde plegado en dos de forma eficaz y de un modo tal que se asemeje considerablemente al sello de la puerta original, que, en general, se habría formado mediante un procedimiento automático.

La formación de un borde plegado en dos se describe en la publicación PCR WO 97/01052 y en el documento JP 63-202680 y los materiales de sellado útiles para la formación de un borde plegado en dos se describen en el documento WO 03/022953.

En estas técnicas, la unión entre dos piezas de metal se forma, primero, formando una copa en U o en C al final de una de las piezas de metal, insertando el borde de la segunda pieza de metal en la copa con forma en U o en C y proporcionando un material de sellado dentro del espacio que queda de la copa con forma en U o en C, que junta las dos piezas de metal. El material de sellado puede activarse con calor de modo que se desarrollen sus propiedades adhesivas a temperaturas empleadas durante la fabricación, tales como, por ejemplo, horno de cocción de electrolacado u hornos de cocción anticorrosión (electrolacado). Los materiales de sellado que se usan a menudo son expandibles. En muchas operaciones es necesario proporcionar un terminado de superficie deseado y pruebas de climatología sobre la unión. Por ejemplo, en muchos casos tales como un borde plegado en dos de vehículo, la unión debe tener un buen aspecto estético, ser resistente a la humedad de forma que no se convierta en un lugar de formación de óxido u otras formas de corrosión. Por tanto, es práctica común proporcionar un material de terminado, tal como una cera pintable, sobre el agente de sellado para proporcionar protección y el terminado de superficie deseado.

En la publicación PCT WO 03/022953, los inventores describen la producción de un borde plegado en dos que puede servir para reducir y/o eliminar la etapa de engarzado de los paneles seleccionados durante el procedimiento de fabricación. El procedimiento comprende: Proporcionar un miembro estructural que tenga dos sustratos que forman un espacio que se tiene que unir; colocar un material estructural que comprende, en partes en peso, menos de aproximadamente un veinte por ciento (<20%) de copolímero de etileno, menos de aproximadamente un cuarenta por ciento (<40%) de epoxi, menos de aproximadamente un treinta por ciento (<30%) de resina con base epoxi, menos de aproximadamente un dos por ciento (<2%) de agente de soplado y de aproximadamente uno por ciento (1%) a aproximadamente cinco por ciento (5%) de agente de curado (e incluye, opcionalmente, cualquiera de los componentes siguientes; menos de aproximadamente dos por ciento (<2%) de un acelerador del agente de curado, de aproximadamente veinticinco por ciento (25%) a cincuenta y cinco por ciento (55%) de carga, y menos de aproximadamente uno por ciento (<1%) de agente colorante. El material estructural se coloca en proximidad en el espacio que se ha de unir, después, el material estructural es expuesto a calor o a otra fuente de energía, haciendo que el material estructural fluya, rellene y cure en el área o espacio definido que se va a unir, proporcionando de este modo una integridad y rigidez estructural poscurado en el área o espacio seleccionado del vehículo de tierra,

mar o vehículo aeroespacial.

No obstante, el uso de este procedimiento sigue requiriendo un material de terminado con el fin de evitar la corrosión y permitir el pintado. Además, la producción de uniones de este modo consume tiempo y, también puede dar lugar a uniones de calidad variable que tengan irregularidades y secciones antiestéticas. La presente invención proporciona una solución a estos problemas.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para unir dos superficies en las que un material de sellado activable y expandible por calor se adhiere a una primera superficie mediante un procedimiento de extrusión térmica a una temperatura inferior a la cual se expande en o adyacente al borde de una de las superficies que se va a unir y el borde del material portador del agente de sellado se inserta en una forma en C o en U formada en el extremo de la segunda superficie y, una vez se ha producido el ensamblaje, el material de sellado activable por calor se activa para expandirse y llenar la forma en C o en U y unir las dos superficies. Opcionalmente, el material expandible se puede expandir más allá de la forma en C o en U para proporcionar una capa de sellado pintable.

Aunque el agente de sellado activable y expandible por calor se puede aplicar a sólo una de las superficies que se van a unir, puede aplicarse a cualquier superficie, como alternativa se puede aplicar a ambas superficies.

El procedimiento de extrusión térmica es, preferentemente, un procedimiento robótico en el que se proporciona una cantidad predeterminada del material de sellado a una temperatura predeterminada. Los inventores han descubierto que este procedimiento permite una formación rápida de una unión en una operación sencilla y puede evitar la necesidad de pregelificación del material. También puede evitar la necesidad de probar un terminado de superficie adicional y la necesidad de protección con cera. La pre-aplicación del material también permite un control mejor del agente de sellado que se emplea, lo que da lugar a una unión más uniforme con un mejor aspecto. El material se puede aplicar a la primera superficie en un lugar y la parte portadora del material se puede transportar a otro lugar para unir a la segunda superficie. Aunque no se prefiere, se pueden usar otros procedimientos de depósito para proporcionar el material activable y expandible. Los inventores han encontrado que el uso de las técnicas de la presente invención reduce los problemas de formación inconsistente de espuma asociados con los procedimientos de la técnica anterior, tal como los descritos en el documento WO 03/022953.

Estos procedimientos anteriores tienen una serie de inconvenientes y deficiencias que, en último término, pueden disminuir su eficiencia y rendimiento en una instalación de fabricación. Por ejemplo, durante la aplicación estándar antes del procedimiento de recubrimiento mediante electrodeposición, las virutas metálicas, aceite y otros tipos de contaminación pueden quedar atrapados en la unión del borde plegado en dos de alguna otra porción objetivo de un vehículo de transporte o unión que se va a reforzar, lo que puede hacer que el recubrimiento mediante electrodeposición no se adhiera a la superficie metálica de la unión. Además, el procedimiento de engarzado descubierto en la técnica anterior puede servir para inhibir el flujo o depósito del material seleccionado (incluido el electrolacado) dentro de la unión o borde, ya que el panel ahora ondulado pueden funcionar como barrera para el flujo adecuado de los materiales, lo que conduce a corrosión en el tiempo. También se puede producir corrosión cuando se emplean los procedimientos anteriores cuando se dispensa demasiado material de fusión caliente convencional en el panel externo de la unión del borde plegado en dos. El exceso de material de fusión caliente convencional se expelle durante el procedimiento de engarzado y puede fluir sobre los paneles del borde plegado en dos y conducir a adhesivos de borde plegado en dos no deseados y al depósito de materiales adhesivos en el borde y las áreas adyacentes que pueden impedir la fusión y el sellado y conducir a la corrosión de la vida del vehículo. Este exceso de material de fusión caliente convencional es difícil de limpiar, de modo que produce problemas de mantenimiento en la instalación de fabricación. También puede dar lugar a una adherencia inadecuada entre el recubrimiento mediante electrodeposición y los paneles del borde plegado en dos, de modo que se producen sitios para el inicio de la corrosión. En consecuencia, tanto una sobreabundancia como una carencia de la colocación adecuada de cantidades suficientes de material de fusión en caliente dentro de la unión seleccionada pueden interferir en el procedimiento de electrolacado y conducir al desarrollo de áreas de corrosión dentro del vehículo con el tiempo. La presente invención supera estas dificultades.

El material que se aplica a la primera superficie de acuerdo con la presente invención puede ser cualquier material adecuado que desarrolle propiedades de adherencia pero que no se expanda a la temperatura de activación y se pueda expandir a la temperatura más elevada deseada. Se puede escoger de acuerdo con la naturaleza de los materiales que se van a unir y el tipo de unión requerida. En particular, es un material que se puede extruir sobre la primera superficie de modo que se adhiera a ella pero que no se expanda mediante las condiciones empleadas en la extrusión. Además, se prefiere que el material no sea pegajoso al tacto a temperaturas ambiente, de modo que él y/o los componentes metálicos portadores del material se puedan transportar y manipular sin mancharse o captar polvo o que las manos del operador queden pegadas. No obstante, el material debe ablandarse y fluir a su temperatura de activación, de modo que pueda fluir y expandirse para llenar la forma en C o en U y unir las dos superficies metálicas. La cantidad de material empleado se puede controlar cuidadosamente empleando un aplicador robótico tal como los descritos en la publicación de la solicitud de patente europea 1331080 A1. Se prefiere que la cantidad del material de sellado sea tal que, tras la expansión del agente de sellado, fluya más allá de los límites de la copa en forma en C o en U de modo que no quede espacio dentro de la copa en la que se puede acumular suciedad o humedad, proporcionando de este modo un sitio para la formación de la corrosión. De este modo, la invención permite que el material expandido cubra el límite de la unión para potenciar la prevención del

óxido. También permite que el material activable y expandible con calor para efectuar la función doble de un adhesivo y un agente de sellado, en ciertos casos también proporciona una capa externa protectora pintable.

El material activable empleado en la presente invención puede incluir una mezcla polimérica, un modificador de impacto y uno o más de una combinación de un agente de soplado, un agente de curado y una carga. Preferentemente, el material activable incluye al menos tres de los siguientes:

- (a) de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 por ciento en peso de resina epoxi;
- (b) de aproximadamente 2 a aproximadamente 70 por ciento en peso del aducto del polímero (p. ej., epoxi)/elastómero;
- (c) uno o más polímeros adicionales, que normalmente incluyen uno o más polímeros o copolímeros de etileno;
- (d) de aproximadamente 2 a aproximadamente 70 por ciento en peso del modificador de impacto;
- (e) hasta aproximadamente 5 partes en peso de un agente de soplado;
- (f) hasta aproximadamente 7 partes en peso de un agente de curado; y
- (g) una carga.

- 15 En un aspecto preferido de la invención, el modificador de impacto incluye uno o más polímeros del núcleo/cubierta, aunque no se requieren necesariamente.

La presente invención se puede aplicar para proporcionar uniones en varios artículos de fabricación. Ejemplos de dichos artículos de fabricación incluyen, sin limitaciones, aparatos domésticos o industriales, muebles, contenedores para almacenamiento, edificios, estructuras o similares. En realizaciones preferidas, el material activable se usa para unir porciones de un vehículo de automoción, tal como un cuerpo o miembros de marcos del vehículo de automoción. En una realización preferida de la invención, el material empleado se expandirá (p. ej., espuma) hasta un volumen superior a su volumen en el estado no expandido (p. ej., al menos un 5% mayor, al menos un 50% mayor, al menos un 200% mayor, al menos un 100% mayor, al menos un 2000% mayor, al menos un 5000% mayor o superior). En una realización preferida, en la que la invención se usa en fabricación de automóviles, se prefiere que el material se expanda a las temperaturas experimentadas en los hornos de cocción de electrolacado o anticorrosión mediante electrolacado. Normalmente de 120°C a 260°C, más preferentemente de 140°C a 260°C, más preferentemente de 160°C a 240°C. En una preferencia adicional, el material se reticulará cuando se expanda para proporcionar un enlace firme entre la primera y la segunda superficie.

En el presente documento, los porcentajes se refieren a porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario.

### 30 Resina epoxi

En el presente documento se usa resina epoxi para querer decir cualquiera de los materiales epoxi diméricos, oligoméricos o poliméricos convencionales que contienen al menos un grupo funcional epoxi. Además, la expresión resina epoxi se puede usar para indicar una resina epoxi o una combinación de múltiples resinas epoxi. Los materiales basados en polímero pueden ser materiales que contienen epoxi que tienen uno o más anillos de oxirano polimerizables mediante una reacción de apertura del anillo. En realizaciones preferidas, el material activable incluye hasta aproximadamente 80% o más de una resina epoxi. Más preferentemente, el expandible incluye entre aproximadamente 2% y 70% en peso de resina epoxi y, todavía más preferentemente, entre aproximadamente 4% y 30% en peso de resina epoxi. Los porcentajes en peso pueden ser menores o mayores cuando se usan otros ingredientes, tales como el aducto, la carga, los polímeros alternativos, las combinaciones de los mismos o similares, en porcentajes en peso mayores o menores.

La epoxi puede ser alifática, cicloalifática, aromática o similares. La epoxi puede suministrarse en forma de un sólido (p. ej., como pastillas, trozos, piezas o similares) o un líquido (p. ej., una resina epoxi). Como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, una resina es una resina sólida si es sólida a una temperatura de 23°C y es una resina líquida si es un líquido a 23°C. La epoxi puede incluir un copolímero o terpolímero de etileno que puede poseer una alfa-olefina. Como copolímero o terpolímero, el polímero está compuesto de dos o tres monómeros diferentes, es decir moléculas pequeñas con una reactividad química alta que son capaces de unirse con moléculas similares. Preferentemente, una resina epoxi se añade al material activable para aumentar las propiedades de adhesión, de flujo o ambas, del material. Un ejemplo de resina epoxi puede ser una resina fenólica, que puede ser una resina de tipo novalac o de otro tipo. Otros materiales que contienen epoxi preferidos pueden incluir un polímero de éter de bisfenol A epíclorhidrina o una resina epoxi bisfenol A, que puede modificarse con butadieno u otro aditivo polimérico. Además, también se pueden emplear varias mezclas de diferentes resinas epoxi. Ejemplos de resinas epoxi adecuadas se venden como la marca DER® (p. ej., DER 331, DER 661, DER 662), disponible comercialmente en Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Aducto

Aunque se contempla que se pueden emplear varios aductos de polímero/elastómero de acuerdo con la presente invención, un aducto preferido es un aducto de epoxi/elastómero. En una realización altamente preferida en el material activable de la presente invención se emplea un aducto que contiene elastómero a una concentración relativamente alta. El híbrido o aducto de epoxi/elastómero se puede incluir en una cantidad de hasta aproximadamente 80% en peso del material adhesivo. Más preferentemente, el aducto que contiene elastómero es, aproximadamente, al menos 5%, más normalmente al menos 7% e incluso más normalmente al menos 10% en peso del material activable puede ser de hasta 60% o más, pero más preferentemente es de aproximadamente 10% a 30% en peso del material activable. Por supuesto, el aducto que contiene elastómero puede ser una combinación de dos o más aductos concretos y los aductos pueden ser aductos sólidos o aductos líquidos a una temperatura de 23°C o también pueden ser combinaciones de los mismos. En una realización preferida, el aducto está compuesto de sustancialmente completamente (es decir, al menos 70%, 80%, 90% o más) de uno o más aductos que son sólidos a una temperatura de 23°C.

El propio aducto, en general, incluye aproximadamente 1:5 a 5:1 partes de epoxi u otro polímero y el elastómero, y más preferentemente una proporción de aproximadamente 1:3 a 3:1 partes de epoxi y el elastómero. Más normalmente, el aducto incluye al menos aproximadamente 5%, más normalmente 12% e incluso más normalmente al menos aproximadamente 18% delastómero, y también normalmente incluye no más de aproximadamente 50%, incluso más normalmente no más de aproximadamente 40% y todavía más normalmente no más de aproximadamente 35% delastómero, aunque son posibles porcentajes mayores o menores. Elastómeros de ejemplo incluyen, sin limitaciones, caucho natural, caucho de estireno-butadieno, poliisopreno, poliisobutileno, polibutadieno, copolímero de isopreno-butadieno, neopreno, caucho de nitrilo (p. ej., nitrilo butilo, tal como nitrilo butilo terminado en carboxi), caucho de butilo, elastómero de polisulfuro, elastómero acrílico, elastómeros de acrilonitrilo, caucho de silicona, polisiloxanos, caucho de poliéster, elastómero de condensación unido a diisocianato, EPDM (cauchos de etileno-propilendieno), polietileno clorosulfonado, hidrocarburos fluorados y similares. En una forma de realización se emplea caucho de neumáticos reciclado. Ejemplos de aductos de epoxi/elastómero preferidos se comercializan con la marca ARALDITE DY 965 CH disponible comercialmente en Huntsman e HYPOX RK 8-4 disponible comercialmente en CVC Chemical. Ejemplos de aductos de epoxi/elastómero adicionales o alternativos o de otros aductos adecuados para usar en la presente invención se divulgan en la publicación de patente de EE.UU. 2004/0204551, que se incorpora en el presente documento por referencia para todos los fines.

El aducto que contiene elastómero, cuando se añade al material activable, se añade, preferentemente, para modificar las propiedades estructurales del material activable, tal como fuerza, dureza, rigidez, módulo de flexión o similares. Adicionalmente, el aducto que contiene elastómero se puede seleccionar de modo que haga que el material activable sea más compatible con recubrimientos tales como pintura con base acuosa o sistema de cebado u otros recubrimientos convencionales.

Polímero o copolímero

Normalmente, el material activable incluirá uno o más polímeros o copolímeros adicionales, que pueden incluir una variedad de diferentes polímeros, tales como termoplásticos, elastómeros, elastómeros, combinaciones de los mismos o similares. Por ejemplo, y sin limitaciones, los polímeros que podrían incorporarse de forma adecuada en la mezcla polimérica incluyen polímeros halogenados, policarbonatos, policetonas, uretanos, poliésteres, silanos, sulfonas, alilos, olefinas, estirenos, acrilatos, metacrilatos, epoxis, siliconas, fenólicos cauchos, óxidos de polifenileno, tereftalatos, acetatos (p. ej., EVA), acrilatos, metacrilatos (p. ej., polímero de etilmetilacrilato) o mezclas de los mismos. Otros potenciales materiales poliméricos pueden ser o pueden incluir, sin limitaciones, poliolefina (p. ej., polietileno, polipropileno), poliestireno, poliácrilato, poli(óxido de etileno), poli(etilnimina), poliéster, poliuretano, polisiloxano, poliéter, polifosfacina, poliamida, poliimida, poliisobutileno, poliácrlonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poliisopreno, poliácrlamida, ácido poliácrlíco, polimetacrilato.

Cuando se usan, estos polímeros pueden comprender una pequeña porción o una porción más sustancial del material expandible (p. ej., hasta e 85% en peso o mayor). Preferentemente, el uno o más polímeros adicionales comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%, más preferentemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 20% e incluso más preferentemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% en peso del material activable.

En ciertas realizaciones se prefiere incluir uno o más poliéteres termoplásticos y/o resinas epoxi termoplásticas en el material activable. Cuando están incluidos, el uno o más poliéteres termoplásticos comprenden, preferentemente, entre aproximadamente 1% y aproximadamente 90% en peso del material activable, más preferentemente entre aproximadamente 3% y aproximadamente 60% en peso del material activable e incluso más preferentemente entre aproximadamente 4% y aproximadamente 25% en peso del material activable. No obstante, como ocurre con los otros materiales, se puede emplear más o menos poliéter termoplástico en función del uso previsto para el material activable.

Normalmente, los poliéteres termoplásticos incluyen restos hidroxilo pendientes. Los poliésteres termoplásticos pueden también incluir unidades de repetición de éter aromático/amina en sus estructuras. Los poliésteres

termoplásticos de la presente invención tienen, preferentemente, un índice de fusión entre aproximadamente 5 y aproximadamente 100, más preferentemente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 75 e incluso más preferentemente entre aproximadamente 40 y aproximadamente 60 gramos por 10 minutos para las muestras que pesan 2,16 kg a una temperatura de aproximadamente 190°C. Por supuesto, los poliéteres termoplásticos pueden tener índices de fusión mayores o menores en función de su aplicación prevista. Poliéteres termoplásticos preferidos incluyen, sin limitaciones, polieteraminas, poli(aminoéteres), copolímeros de monoetanolamina y éter de diglicidilo, combinaciones de los mismos y similares.

Preferentemente, los poliéteres termoplásticos se forman haciendo reaccionar una amina con una funcionalidad promedio de 2 o menos (p. ej., una amina difuncional) con un éter de glicidilo (p. ej., un éter de diglicidilo). Como se usa en el presente documento, el término amina difuncional se refiere a una amina con un promedio de dos grupos reactivos (p. ej., hidrógenos reactivos).

De acuerdo con una realización, el poliéter termoplástico se forma mediante la reacción de una amina primaria, una bis diamina (Secundaria), una diamina cíclica, una combinación de los mismos o similares (p. ej., monoetanolamina) con un éter de diglicidilo o mediante la reacción de una amina con un poli(óxido de alquileo) funcionalizado con epoxi para formar un poli(aminoéter). De acuerdo con otra realización, el poliéter termoplástico se prepara mediante la reacción de una amina difuncional con un éter de diglicidilo o poli(óxido de alquileo) funcionalizado con diepoxi en condiciones suficientes para producir que los restos de amina reaccionen con los restos epoxi para formar una estructura polimérica que tiene enlaces amina, enlaces éter y restos hidroxilo pendientes. Opcionalmente, el polímero puede tratarse con un nucleófilo monofuncional que puede o no ser una amina primaria o secundaria.

Adicionalmente, se contempla que las aminas (p. ej., aminas cíclicas) con un grupo reactivo (p. ej., un hidrógeno reactivo) se pueden emplear para formar el poliéter termoplástico. De forma ventajosa, dichas aminas pueden ayudar a controlar el peso molecular del éter termoplástico formado.

Ejemplos de poliéteres termoplásticos preferidos y sus procedimientos de formación se divulgan en las patentes de EE.UU. 5.275.853; 5.464.924 y 5.962.093, que se incorporan en el presente documento por referencia para todos los fines. De forma ventajosa, los poliéteres termoplásticos pueden proporcionar el material activable con varias características deseables, tales como propiedades físicas y químicas deseables para una amplia variedad de aplicaciones, como se describe más adelante en el presente documento,

Aunque no es necesario, es preferible que la mezcla polimérica incluya uno o más polímeros o copolímeros de etileno, tales como acrilatos de etileno, acetatos de etileno o similares. Metacrilato de etileno y acetato de etilenvinilo son dos copolímeros de etileno preferidos.

También puede ser deseable incluir una resina de polietileno reactiva que se modifica con uno o más grupos reactivos, tales como metacrilato de glicidilo o anhídrido maleico. Ejemplos de dichas resinas de polietileno se venden como la marca LOTADER® (p. ej., LOTADER AX 8900) y están disponibles comercialmente en Arkema Group.

### Modificador de impacto

En general, es preferible que el material activable incluya al menos un modificador de impacto. Como se usa en el presente documento, como ocurre con otros ingredientes de la presente invención, la expresión "modificador de impacto" puede incluir un modificador de impacto o varios modificadores de impacto en plural. En la práctica de la presente invención se pueden emplear varios modificadores de impacto y a menudo incluyen uno o más elastómeros. En general, es preferible que el modificador de impacto sea al menos 45, más normalmente al menos 7%, incluso más normalmente al menos 10% en peso del material activable y también es preferible que el modificador de impacto sea menos de 90%, más normalmente menos del 40% en incluso más normalmente menos del 30% en peso del material activable, aunque en realizaciones concretas se pueden usar cantidades mayores o menores.

En una realización de la presente invención, el modificador de impacto incluye al menos un modificador de impacto de la cubierta/núcleo y, preferentemente, el modificador de impacto incluye una porción sustancial del modificador de impacto de la cubierta/núcleo. En una realización preferida, el modificador de impacto está compuesto de al menos 60%, más normalmente al menos 80% e incluso más normalmente al menos 97% del modificador de impacto de la cubierta/núcleo. Como se usa en el presente documento, el término modificador de impacto de la cubierta/núcleo indica un modificador de impacto en el que una porción sustancial (p. ej., superior al 30%, 50%, 70% o más en peso) del mismo está compuesto por un primer material polimérico (es decir, el primero o material del núcleo) que está sustancialmente completamente encapsulado por un segundo material polimérico (es decir, el segundo o material de la cubierta). El primero y el segundo material polimérico, como se usa en el presente documento, pueden estar compuestos por uno, dos, tres o más polímeros que se combinan y/o reaccionan juntos (p. ej., polimerizados secuencialmente) o pueden ser parte del mismo o distintos sistemas de núcleo/cubierta.

El primero y el segundo material polimérico del modificador de impacto del núcleo/cubierta pueden incluir elastómeros, polímeros, termoplásticos, copolímeros, otros componentes, combinaciones de los mismos o similares. En realizaciones preferidas, el primer material polimérico, el segundo material polimérico o ambos del modificador de

impacto del núcleo/cubierta incluyen, o están sustancialmente completamente compuestos por, (p. ej., al menos 70%, 80%, 90% o más en peso) uno o más termoplásticos. Ejemplos de termoplásticos incluyen, sin limitaciones, estirenos, acrilonitrilos, acrilatos, acetatos, poliamidas, polietilenos o similares.

5 Modificadores de impacto del núcleo/cubierta preferidos se forman mediante polimerización en emulsión. También se prefiere que el modificador de impacto esté formado, o al menos incluya, un copolímero de injerto núcleo-cubierta. El primero material polimérico, o del núcleo, del copolímero de injerto tiene, preferentemente, una temperatura de transición vítrea sustancialmente inferior (es decir, al menos 10, 20, 40 o más grados centígrados) a la temperatura de transición vítrea del segundo material polimérico o de la cubierta. Además, puede ser deseable que la temperatura de transición vítrea del primer material polimérico o nuclear sea inferior a 23°C, mientras que la temperatura vítrea del segundo material polimérico o de la cubierta esté por encima de 23°C, aunque no es necesario.

15 Ejemplos de copolímeros de injerto del núcleo-cubierta útiles son aquéllos en los que los compuestos que contienen duros, tales como estireno, acrilonitrilo o metacrilato de metilo, se injertan en el núcleo formado por polímeros de compuestos blandos o elastoméricos tales como butadieno o acrilato de etilo. La patente de EE.UU. 3.985.703, que se incorpora en el presente documento por referencia, describe polímeros de núcleo-cubierta útiles, cuyos núcleos están hechos de acrilato de butilo, pero pueden estar basados en etilisobutilo, 2-etilhexel u otros acrilatos de alquilo o mezclas de los mismos. El polímero del núcleo puede también incluir otros compuestos que contienen copolimerizables, tales como estireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, butadieno, isopreno o similares. El material polimérico del núcleo puede también incluir un monómero de reticulación que tiene dos o más dobles enlaces no conjugados de una reactividad aproximadamente igual, tal como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butilenglicol, y similares. El material polimérico del núcleo puede también incluir un monómero de reticulación de injerto que tiene dos o más dobles enlaces no conjugados de una reactividad distinta, tal como, por ejemplo, maleato de dialilo y metacrilato de alilo.

25 La porción de la cubierta puede polimerizarse a partir de metacrilato de metilo y, opcionalmente, otros metacrilatos de alquilo, tales como etilo, butilo o mezclas de dichos metacrilatos. Hasta un 40 por ciento en peso o más de los monómeros de la cubierta pueden ser estireno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo y similares. Copolímeros de injerto del núcleo-cubierta adicionales útiles en realizaciones de la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. 3,984,497; 4,096,202; 4,034,013; 3,944,631; 4,306,040; 4,495,324; 4,304,709; y 4,536,436. Ejemplos de copolímeros de injerto del núcleo-cubierta incluyen, entre otros, polímeros "MBS" (metacrilato-butadieno-estireno), que se fabrican polimerizando metacrilato de metilo en presencia de polibutadieno o un caucho de copolímero de polibutadieno. La resina de copolímero de injerto de MBS tiene, en general, un núcleo de caucho de butadieno estireno y una cubierta de polímero o copolímero acrílico. Ejemplos de otras resinas de copolímero de injerto de núcleo-cubierta útiles incluyen ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), MABS (metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno), ASA (acrilato-estireno-acrilonitrilo); todos los acrílicos, SA EPDM (estireno-acrilonitrilo injertado sobre estructuras elastoméricas de monómero de etileno-propilendieno), MAS (estireno de caucho metacrílico-acrílico) y similares, y mezclas de los mismos.

35 Ejemplos de modificadores de impacto útiles incluyen, entre otros, los comercializados como la marca PARALOID, disponible comercialmente en Rohm & Haas Co. Un grado particularmente preferido de modificador de impacto PARALOID es cubierta de polimetilmetacrilato y modificador del núcleo MBS comercializado con la denominación EXL-2691A.

#### Agente de soplado

45 Se pueden añadir uno o más agentes de soplado al material activable para producir gases inertes que forman, según se desee, una estructura celular abierta y/o cerrada dentro del material activable. De este modo, puede ser posible disminuir la densidad de los artículos fabricados a partir del material. Además, la expansión del material puede ayudar a mejorar la capacidad de sellado, la amortiguación acústica o ambos.

El agente de soplado puede incluir uno o más grupos que contienen nitrógeno, tales como amidas, aminas y similares. Ejemplos de agentes de soplado adecuados incluyen azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetramina, azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetramina, 4,4i-oxi-bis-(bencenosulfonilhidrazida), trihidrazinotriazina y N<sub>i</sub>-dimetil-N<sub>i</sub>-dinitrosotereftalamida.

50 También se puede proporcionar en el material activable un acelerador de los agentes de soplado. Se pueden usar varios aceleradores para incrementar la velocidad a la cual los agentes de soplado forman gases inertes. Un acelerador del agente de soplado preferido es una sal metálica, o es un óxido, por ejemplo un óxido metálico, tal como óxido de cinc. Otros aceleradores preferidos incluyen tiazoles o imidazoles modificados y no modificados.

55 Las cantidades de agentes de soplado y aceleradores de agentes de soplado pueden variar ampliamente dentro del material activable en función del tipo de estructura celular deseada, la cantidad deseada de expansión material activable, la velocidad deseada de expansión y similares. Ejemplos de intervalos para las cantidades de los agentes de soplado y los aceleradores de agentes de soplado en el material activable varían de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 5% en peso y están, preferentemente, en el material activable en fracciones de porcentajes en peso.

No obstante, preferentemente, el material, el agente de soplado o ambos, de la presente invención se activan térmicamente. Como alternativa, se pueden emplear otros agentes para realizar la activación por otros medios, tales como humedad, radiación o de otro tipo.

#### Agente de curado

- 5 Se pueden añadir al material activable uno o más agentes de curado y/o aceleradores de agentes de curado. Las cantidades de los agentes de curado y de los aceleradores de los agentes de curado pueden, como en los agentes de soplado, variar ampliamente dentro del material activable en función del tipo de estructura celular deseada, la cantidad deseada de expansión material activable, la velocidad deseada de expansión, las propiedades estructurales deseadas del material activable y similares. Ejemplos de intervalos para los agentes de curado o los
- 10 aceleradores de los agentes de curado presentes en el material activable varían de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 7% en peso.

- Preferentemente, los agentes de curado ayudan al material activable en el curado mediante reticulación de los polímeros, resinas epoxi o ambos. : También es preferible que los agentes de curado ayuden a la termofijación del material activable. Clases útiles de agentes de curado son los materiales seleccionados de aminas alifáticas o aromáticas o sus respectivos aductos, amidoaminas, poliamidas, aminas cicloalifáticas, anhídridos, poliésteres
- 15 policarboxílicos, isocianatos, resinas a base de fenol (p. ej., resinas de novolak con fenol o cresol, copolímeros tales como los del fenolterpeno, polivinilfenol o copolímeros de bisfenol A-formaldehído, bishidrofencilalacanos o similares) o mezclas de los mismos. Agentes de curado concretos preferidos incluyen poliaminas o poliamidas modificadas y no modificadas, tales como trietilentetraamina, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, cianoguanidina, diciandiamidas
- 20 y similares. Un acelerador para los agentes de curado (p. ej., una urea modificada o no modificada tal como metilendifenil bis urea, un imidazol o una combinación de los mismos) también se puede proporcionar para preparar el material activable.

#### Carga

- 25 El material activable también puede incluir una o más cargas, incluidas, entre otras, materiales particulados (p. ej., polvo), perlas, microesferas o similares. Preferentemente, la carga incluye un material de densidad relativamente baja que, en general, es no reactivo con los otros componentes presentes en el material activable. Aunque las cargas pueden, en general, estar presentes dentro del material activable para ocupar un espacio a un peso relativamente bajo, se contempla que las cargas puedan también impartir al material activable propiedades tales como fuerza y resistencia al impacto.

- 30 Ejemplos de cargas incluyen sílice, tierra de diatomeas, vidrio, arcilla (p. ej., incluida nanoarcilla), talco, pigmentos, colorantes, perlas o burbujas de cristal, cristal, fibras de carbono o cerámicas, fibras de nylon o de poliamida (p. ej., Kevlar), antioxidantes y similares. Dichas cargas, particularmente arcillas, pueden ayudar a equilibrar el material activable durante el flujo del material. Las arcillas que se pueden usar como cargas pueden incluir arcillas de los grupos de caolininta, ilita, cloritem, esmectita o sepiolita, que pueden calcinarse. Ejemplos de cargas adecuadas
- 35 incluyen, sin limitaciones, talco, vermiculita, pirofilita, sauconita, saponita, nontronita, montmorillonita o mezclas de los mismos. Las arcillas también pueden incluir cantidades minoritarias de otros ingredientes, tales como carbonatos, feldspatos, micas y cuarzo. Las cargas también pueden incluir cloruros amónicos, tales como cloruro de dimetilamonio y cloruro de dimetilbencilamonio. También se podría emplear dióxido de titanio.

- 40 En una realización preferida, se pueden usar como cargas uno o más cargas de tipo mineral o de piedra, tales como carbonato cálcico, carbonato sódico o similares. En otra realización preferida, se pueden usar como cargas minerales de silicato, tales como mica.

- 45 Cuando se emplean, las cargas en el material activable pueden variar de 10% o menos al 90% o más en peso del material activable, pero más habitualmente de aproximadamente 30 a 55% en peso del material activable. De acuerdo con algunas realizaciones, el material activable puede incluir de aproximadamente 0% a aproximadamente 3% en peso, y, más preferentemente, ligeramente menos de 1% en peso de arcillas o cargas similares. La carga de tipo mineral en polvo (p. ej., de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50, y más preferentemente de aproximadamente 1 a 25 micrómetros de diámetro medio de partícula) puede comprender entre aproximadamente 5% y 70% en peso, más preferentemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso.

#### Otros componentes y aditivos

- 50 Se contempla que la mayoría, casi todas, las sustancias químicas, materiales y otros adicionales pueden añadirse al material activable, suponiendo que son adecuados para el material activable y adecuados para una aplicación escogida del material activable.

- 55 Un aditivo polimérico preferido es un óxido tal como óxido de polietileno, que actúa como un coagulante de peso molecular relativamente alto que puede ayudar a atrapar gas y reducir el comado. Dicho coagulante tendrá, normalmente, un peso molecular de al menos aproximadamente 800.000, más normalmente de al menos aproximadamente 2.000.000 y todavía más normalmente al menos aproximadamente 4.000.000 (p. ej., aproximadamente 5.000.000). Un ejemplo de dicho aditivo se comercializa como la marca POLYOX WSR y está



disponible comercialmente en Dow Chemical Company.

Otros aditivos, agentes o modificadores del rendimiento también se pueden incluir en el material activable según se desee, incluidos, entre otros, un agente resistente a UV, un retardante de la llama, un modificador de impacto, un estabilizante térmico, un colorante, un auxiliar de procesamiento, un lúbricamente, un refuerzo (p. e., cristal triturado o continuo, cerámica, arámida o fibra de carbono, partículas o similares)

Al determinar los componentes adecuados para el material activable, puede ser importante formar el material de modo que sólo se active (p. ej., fluya, forme espuma o, por otro lado, cambie de estado) a tiempos o temperaturas adecuados. Por ejemplo, en algunas aplicaciones no es deseable que el material sea reactivo a temperatura ambiente o, por otro lado, a la temperatura ambiente en un entorno de producción. Más normalmente, el material activable se activa para fluir a temperaturas de procesamiento más altas. Como ejemplo, pueden ser adecuadas las temperaturas tales como las que se encuentran en una planta de montaje de automóviles, especialmente cuando el material activable se procesa junto con los otros componentes a temperaturas elevadas o a niveles de energía aplicada más altos, por ejemplo durante las etapas de preparación del pintado. Las temperaturas que se encuentran en muchas operaciones de recubrimiento (p. ej., en un horno de curado de pintura y/o electrolacado), por ejemplo, varían hasta aproximadamente 250°C o mayores.

#### Formación y aplicación del material activable

La formación del material activable se puede realizar de acuerdo con una variedad de técnicas nuevas o ya conocidas. Preferentemente, el material activable se forma como un material de composición sustancialmente homogénea. No obstante, se contempla que se pueden usar varias técnicas de combinación para incrementar o disminuir la concentración de ciertos componentes en ciertos lugares del material activable.

De acuerdo con una realización, el material activable se forma suministrando los componentes del material en forma sólida, tal como pastillas, pedazos y similares, en forma líquida o una combinación de los mismos. Normalmente, los componentes se combinan en uno o más contenedores, tales como botes grandes u otros contenedores. Preferentemente, los contenedores se pueden usar para entremezclar los componentes rotando o, de otro modo, moviendo el contenedor. Después se puede aplicar calor, presión o una combinación de ambos para ablandar o licuar los componentes de modo que los componentes se puedan entremezclar agitando o, por otro lado, en una composición homogénea sencilla.

De acuerdo con otra realización, el material activable se puede formar mediante calentamiento de uno o más de los componentes que, en general, es más fácil de ablandar o licuar, tal como los materiales basados en polímero para inducir los componentes en un estado mezclable. Después, el resto de los componentes se puede entremezclar con los componentes ablandados.

En función de los componentes usados puede ser importante asegurar que la temperatura de los componentes permanezca por debajo de ciertas temperaturas de activación que podrían hacer que el material activable se active (p. ej., forme gases, fluya, cure o, de otro modo, se active) o ambos. Es notable el hecho de que cuando el material activable contiene un agente de soplado, normalmente es deseable mantener la temperatura del material activable por debajo de una temperatura que activará el agente de soplado durante la formación del material activable o antes de aplicar el material activable a una superficie. En situaciones en las que es deseable mantener el material activable a temperaturas más bajas, puede ser deseable mantener los componentes en un estado semisólido o viscoelástico usando presión o una combinación de presión y calor para entremezclar los componentes del material activable. Se han diseñado varias máquinas para aplicar calor, presión o ambos a los materiales.

Tras la formación del material activable, el material se aplica a una superficie o sustrato en condiciones en las que se adhiere a ella. Posteriormente, el material se activa hasta formar una espuma o burbuja. Dicha formación de espuma o burbuja ayuda al material activable a humidificar un sustrato y formar una unión estrecha con el sustrato. La formación de la unión estrecha se producirá, normalmente aunque no necesariamente, tras el curado del material activable.

La presente invención se ilustra por referencia a las figuras adjuntas en las que la Figura 1a a 1e muestra un procedimiento convencional para la producción de un borde plegado en dos y la figura 2a a 2c muestra la producción de un borde plegado en dos de acuerdo con la presente invención. La Figura 3 muestra cómo el material se puede aplicar robóticamente a la primera superficie.

La Figura 1a muestra una superficie metálica (1) que porta un material adhesivo de unión estructural (2). La Figura 1b muestra cómo la pieza metálica (1) se puede doblar para proporcionar una cavidad en forma de U (3) que contiene el material adhesivo de unión estructural y en el que se puede insertar la segunda pieza metálica (4) de modo que, tras el calentamiento, el adhesivo (2) se une a las piezas metálicas (1) y (4). Como se muestra en la Figura 1c, es necesario proporcionar un terminado pintable (5) y el calentamiento en el horno de cocción de electrolacado finaliza la unión entre las dos piezas de metal. Por último, se proporciona una protección de cera (6) para proteger la unión contra la corrosión.

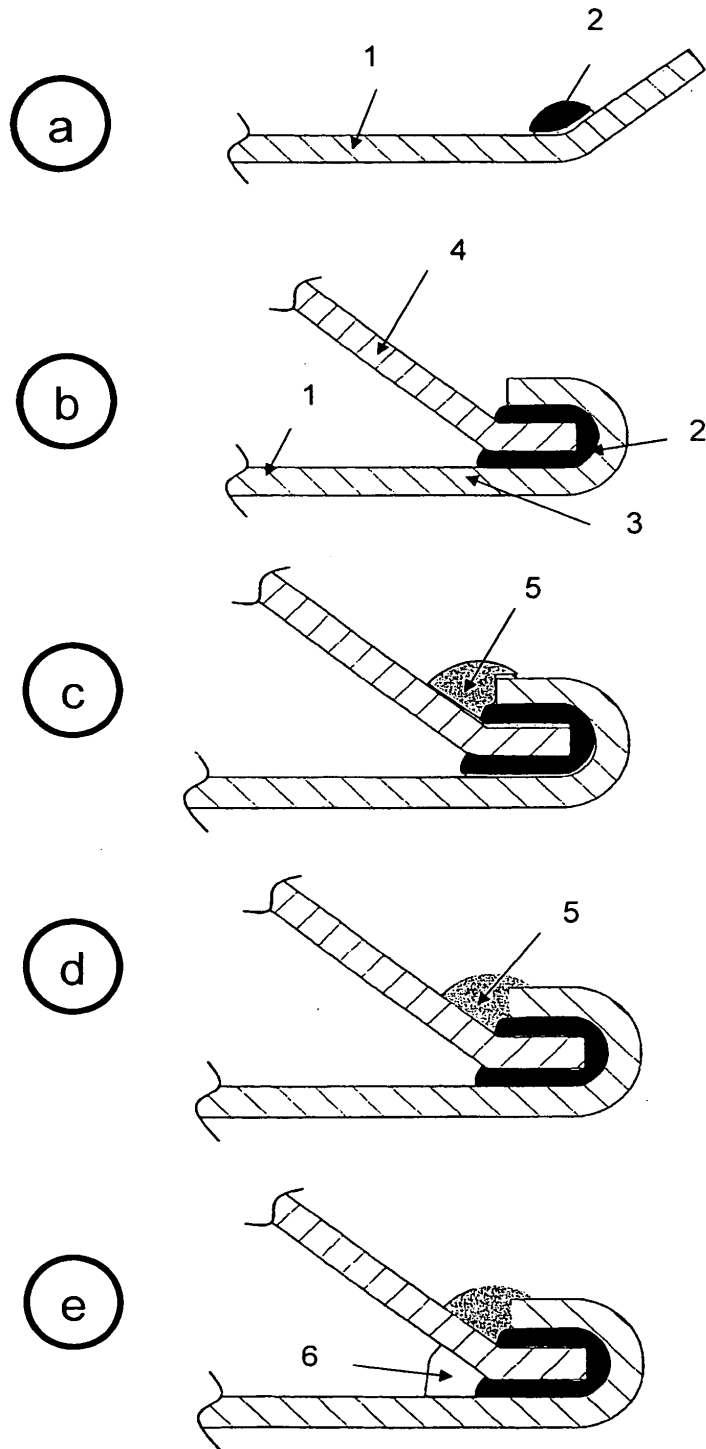
Las Figuras 2 a) a c) muestran cómo se puede formar una unión mediante el procedimiento de la invención, en la que el material de sellado (7) se proporciona en una de las piezas de metal (8) que se puede ensamblar y asegurar en una cavidad en forma de C en la otra pieza de metal (9) en una única operación. Después, el montaje se puede calentar para expandir el material de sellado (7) y completar la unión entre las dos piezas de metal (8) y (9).

- 5 La Figura 3 muestra cómo se puede suministrar un cabezal de extrusión controlado robóticamente (10) por el material de activación térmica a partir de un reservorio (11) y se puede aplicar a una primera superficie (no mostrada) a presión hidráulica de la bomba (12). El cabezal de extrusión se puede mover a la posición (13) para aplicar el material a la superficie, estando la bomba activada por el controlador (14). Una vez que se ha aplicado la cantidad deseada de material, el cabezal de extrusión (10) se puede retraer, proporcionando el componente la
- 10 superficie eliminada y el siguiente componente se proporciona automáticamente para el ciclo siguiente.

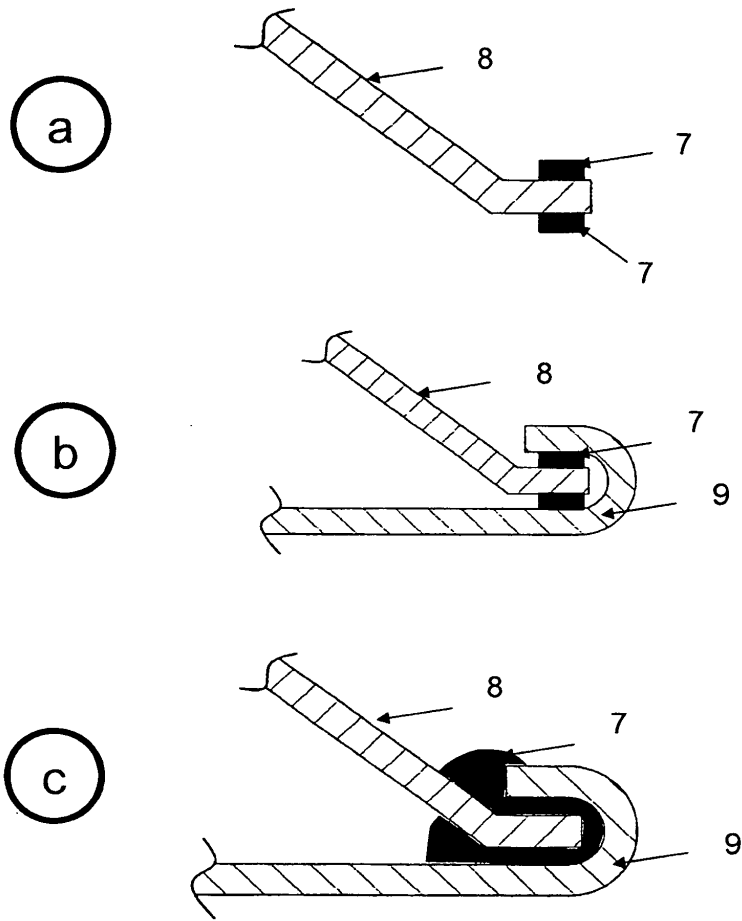
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para unir dos superficies (8, 9) en las que un material de sellado (7) activable y expandible por calor es provisto por adhesión a una primera superficie (8) mediante un procedimiento de extrusión térmica a una temperatura inferior a la cual se expande en o adyacente al borde de una de las superficies que se va a unir y el borde del material portador del agente de sellado (7) se inserta en una forma en C o en U formada en el extremo de la segunda superficie (9) y, una vez se ha ensamblado, el material de sellado activable (7) por calor se activa para expandirse y llenar la forma en C o en U y unir las dos superficies (8, 9).
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las dos superficies (8, 9) son uniones en carrocerías de automóvil.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la unión es un borde plegado en dos.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material (7) no es pegajoso al tacto a temperaturas ambiente.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de material de sellado (7) usado es tal que, tras la expansión, el agente de sellado fluirá más allá de los límites de la copa en forma en C o en U.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material expandido (7) proporciona una superficie pintable.
- 20 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que el material expandido (7) proporciona una capa protectora.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material activable (7) comprende una mezcla polimérica, un modificador de impacto y uno o más de una combinación de un agente de soplado, un agente de curado y una carga.
- 25 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el material activable (7) incluye al menos tres de los siguientes:
- 30 a) 2 a 80 por ciento en peso de resina epoxi;
- b) 2 a 70 por ciento en peso del polímero (p. ej., aducto de epoxi/elastómero);
- c) uno o más polímeros adicionales, que físicamente incluyen uno o más polímeros o copolímeros de etileno;
- d) 2 a 7 por ciento en peso del modificador de impacto;
- e) hasta 5 partes en peso de un agente de soplado;
- f) hasta 7 partes en peso de un agente de curado; y
- g) una carga.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de sellado (7) activable por calor es expandible y se expandirá (p. ej., espuma) hasta un volumen de al menos 5% mayor que su volumen en el estado no expandido.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el material de sellado (7) se expandirá hasta un volumen de al menos 50% mayor que su volumen en el estado no expandido.
- 40 12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material expandible y activable por calor (7) se aplica desde un miniaplicador.
13. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material expandible y activable por calor (7) se aplica robóticamente.
- 45 14. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material expandible y activable por calor (7) se expande a temperaturas experimentadas en el horno de cocción por electrolacado para automoción.
15. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material expandible (7) también reticula tras la expansión.

# FIGURA 1



# FIGURA 2



# FIGURA 3

