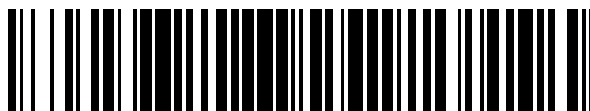


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 168**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/12** (2006.01)

**C09J 5/06** (2006.01)

**C09J 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08770580 .2**

96 Fecha de presentación: **10.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2160435**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **Material adhesivo endurecido**

30 Prioridad:  
**12.06.2007 US 943403 P**  
**10.07.2007 US 948765 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.03.2012**

73 Titular/es:  
**ZEPHYROS INC.**  
**160 MCLEAN DRIVE**  
**ROMEO, MI 48065, US**

72 Inventor/es:  
**SHEASLEY, David;**  
**HABLE, Christopher y**  
**BRADLEY, Renee**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 377 168 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**

Material adhesivo endurecido

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere en general a un material adhesivo, formación del material adhesivo, y aplicación del material a componentes de artículos de manufactura tales como vehículos automóviles.

10 Por ejemplo, el documento, US 2004/221953 A1 se refiere a un procedimiento de formación de un material adhesivo activable para unir artículos tales como partes de vehículos automóviles (ver párrafos [0001] y [0052]). La tabla IV del documento US 2004/221953 A1 desvela una de estas composiciones, que incluye - una resina epoxi, un poliéter termoplástico, un aducto de epoxi/elastómero (como un flexibilizador epoxi), un flexibilizador (como un modificador del impacto), diciandiamina (como un agente de curado).

15 El documento US 5.240.645 A se refiere a selladores adhesivos para ser usados para las construcciones de automóviles. La mezcla se extrude para formar una cinta fina y se aplica sobre el sustrato, después de lo cual se cura por exposición a temperatura elevada (véase columna 1 líneas 15-25 y columna 3 líneas 55-67). El ejemplo desvela la composición, que incluye una resina epoxi cicloalifática, un aducto elastómero/epoxi (como un flexibilizador epoxi), copolímero de bloque de caucho acrílico nitrilo y estireno butadieno (como modificador del impacto), tricloruro de boro amina (como un agente de curado).

20 El documento US 5.194.502 se refiere a un procedimiento de unión de las carrocerías de automóviles con un material adhesivo activable (véase columna 1 líneas 5-15). La tabla 1 desvela una de las composiciones, que incluye una resina epoxi basada en bisfenol, una resina epoxi modificada con uretano (como un flexibilizador epoxi) o una resina modificada con NBR (como un modificador del impacto), diciandiamida (como agente de curado).

**Antecedentes de la invención**

25 Durante muchos años la industria y en particular la industria del transporte se ha interesado en la formación de materiales adhesivos que exhiben propiedades deseables tales como resistencia, dureza, durabilidad, sus combinaciones o similares. Si bien la industria ha producido un gran número de adhesivos que tienen tales propiedades deseables, se ha hallado que los adhesivos que poseen estas propiedades tienen otras propiedades tales como viscosidades menores y menor estabilidad dimensional, lo que hace más difícil aplicar estos adhesivos debido a los requerimientos del equipo de aplicación, flujo alto no deseable y/u otros factores. En consecuencia, la industria también ha buscado producir materiales adhesivos que exhiban propiedades deseables y sean relativamente fáciles de aplicar. La presente invención, en consecuencia, procura proporcionar un material adhesivo mejorado que exhiba una o más propiedades deseables para usar en vehículos automóviles u otras aplicaciones y/o sea relativamente fácil de aplicar.

**Sumario de la invención**

35 En un aspecto, la presente invención contempla un procedimiento de formación y aplicación de un material adhesivo que comprende las etapas de formar un material adhesivo que incluye al menos 7% y menos de 40% en peso de resina epoxi que tiene una resina epoxi líquida a 23°C al menos 3% y menos de 40% en peso de un copolímero que tiene un poliéter termoplástico, que es una resina fenoxi modificadora del impacto, al menos 5% y menos de 60% en peso de flexibilizador epoxi, y 0,001% a 9% de un agente de curado; disponer el material adhesivo como una parte sobre un material retirable; eliminar el 0,001% a 9% del material adhesivo del material retirable y colocar el material adhesivo sobre o adyacente a una primera superficie del vehículo automóvil; y activar el material adhesivo para espumar y termoendurecer el material adhesivo de modo que el material adhesivo se una a la primera superficie y una segunda superficie del vehículo automóvil,

40 en el que el material adhesivo tiene una resistencia al impacto mayor que 15 N/mm a temperaturas menores que -30° C por medio del procedimiento impacto en cuña ISO-11343 con adherentes G-60 de 0,8 mm de espesor, la superficie es parte de un componente de un vehículo automóvil, el material adhesivo incluye tanto el modificador del impacto como el flexibilizador epoxi, el modificador del impacto forma una fase diferenciada en el material adhesivo después de la activación del material adhesivo, la activación incluye el curado, al menos una porción del modificador del impacto tiene una Tg menor que -30°C, -50°C o -70°C, el modificador del impacto incluye un polímero de núcleo/envuelta, el flexibilizador epoxi es un polímero modificado con epoxi o amina, el flexibilizador epoxi es un epoxi modificado con poliuretano, un polisulfuro epoxidado, o una combinación de ambos, el material adhesivo también incluye al menos 3% y menos de 40% en peso de un copolímero que tiene un poliéter termoplástico, el poliéter termoplástico es una resina fenoxi que tiene un peso molecular de al menos 50.000, la resina epoxi incluye una porción líquida y tiene una viscosidad de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 22.000 cps, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 g/eq, o ambos, el copolímero es una resina fenoxi con un peso molecular de al menos 50.000, el flexibilizador epoxi es un epoxi modificado con poliuretano o polímero modificado con amina, el material adhesivo además incluye un aducto de epoxi/caucho, el material adhesivo también incluye un acelerador del agente de agente de curado que tiene una difenil bis urea modificada, un imidazol, amina bloqueada o cualquiera de sus combinaciones, el material adhesivo además incluye una carga, y el

material adhesivo incluye una superficie exterior que es sustancialmente pegajosa y una capa de manipulación que está generalmente libre de adherencia, y en el que el material retirable se dispone a lo largo de al menos una porción de la superficie exterior.

**Breve descripción de los dibujos**

5 La Fig. 1 es una vista en perspectiva de una parte adhesiva que incluye un ejemplo de material adhesivo de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

La Fig. 2 es una vista en corte de un ejemplo de material adhesivo adherido a sustratos de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

**Descripción detallada de la invención**

10 La presente invención se basa en la provisión de un material adhesivo mejorado y artículos que incorporan el mismo. El material adhesivo se emplea normalmente para proporcionar adhesión estructural a una primera superficie, una segunda superficie, o ambas de uno o más componentes de un artículo de manufactura tal como un vehículo automóvil. El material adhesivo puede proporcionar adicional o alternativamente propiedades de refuerzo estructural, sellado, deflexión, amortiguación acústica o una de sus combinaciones dentro de una cavidad de, o  
 15 sobre una superficie de una estructura o a uno o más elementos estructurales (por ejemplo, un panel del cuerpo o elemento estructural) de un artículo de manufactura (por ejemplo, un vehículo automóvil). Preferentemente, el material adhesivo es un material activable. Como se usa en la presente, la frase material activable incluye cualquier material que se pueda activar para fundir, fluir, curar (por ejemplo, termofijación), expandir, espumar o una combinación de estas por una condición ambiental u otra condición. Por ejemplo, el material se puede expandir,  
 20 espumar, fluir, fundir, curar, una combinación de estas, o similares después de la exposición a una condición tal como calor, presión, exposición química, sus combinaciones o similares. Preferentemente, el material adhesivo es material de curado latente.

El material adhesivo incluye material polimérico adhesivo (por ejemplo, resina epoxi o similares) un flexibilizador (por ejemplo, flexibilizador epoxi),

25 Un modificador del impacto, un agente de curado y opcionalmente un agente de expansión y una carga. El material activable incluye:

(a) al menos 7 y menos de 40 por ciento en peso de resina epoxi;

(b) al menos 5 y menos de 60 por ciento en peso de flexibilizador;

(c) al menos 3 % y menos de 40% de un copolímero, que incluye una o más resinas fenoxi;

30 (d) al menos 13 y menos de 40 por ciento en peso de modificador del impacto;

(e) de 0,001 por ciento en peso a 9 por ciento en peso de preferentemente 0,3 a 7 partes en peso de agente de curado; y opcionalmente

(f) hasta aproximadamente 5 partes en peso de agente de expansión;

(g) carga.

35 En un aspecto preferido de la invención, el material adhesivo incluye uno o más modificadores del impacto que forman una fase secundaria diferenciada de relativamente baja  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) dentro del material adhesivo. Como se usa en la presente, el término fase secundaria diferenciada se usa para indicar una porción del material adhesivo que se separa del resto del material adhesivo antes de, durante y/o después del curado del material adhesivo.

40 El material adhesivo de la presente invención se puede aplicar a varios artículos de manufactura para adherir (por ejemplo, adherencia estructural) una primera superficie de uno, dos o más componentes (por ejemplo, elementos) a una segunda superficie del uno, dos o más componentes. Tal adhesión puede proporcionar integridad y/o adhesión estructural a los componentes de los artículos pero también puede proporcionar sellado, amortiguación, refuerzo o similares al componente de los artículos. Los ejemplos de tales artículos de manufactura incluyen, sin limitación,  
 45 aparatos electrodomésticos e industriales, muebles, contenedores para almacenamiento, edificios, estructuras, o similares. En realizaciones preferidas, el material adhesivo se aplica a los componentes de un vehículo automóvil tal como elementos de la carrocería o el chasis (por ejemplo, un riel de chasis del vehículo) del vehículo automóvil. Un procedimiento de la presente invención contempla aplicar el material adhesivo a una o más superficies de uno de los anteriores componentes o artículos en un estado preactivado (por ejemplo, un estado pegajoso) y activar el material para curar, termofijar, expandir y/o espumar el material. Después de la activación, el material adhesivo normalmente humedece las superficies con las que el material se pone en contacto para adherirse y se une a esta superficie (por ejemplo, a través del curado y/o termofijación). Si el material adhesivo es expansible o espumable, el material normalmente se expandirá a un volumen mayor que su volumen en el estado no expandido (por ejemplo, al menos  
 50

5% más grande, al menos 20% más grande o incluso posiblemente al menos 50% más grande). También se prefiere normalmente, al menos para la adhesión estructural, que la expansión volumétrica sea relativamente baja de modo que el volumen expandido sea menor que 400%, más típicamente menor que 300%, incluso más normalmente menor que 200% con respecto al volumen no expandido original. Los niveles de expansión se consideran ejemplificativos y niveles de expansión mayores o menores pueden estar dentro del alcance de la presente invención a menos que se indique específicamente lo contrario. Además, también se contempla que el volumen del material puede ser menor después de la activación debido al curado (por ejemplo, reticulado) para versiones espumadas o no espumadas del material activable.

Los porcentajes de la presente memoria se refieren a por ciento en peso, a menos que se indiquen de otro modo.

#### 10 Resina epoxi

Resina epoxi se usa en la presente memoria para significar cualquiera de los materiales epoxi convencionales que contienen al menos un grupo funcional epoxi. Las resinas epoxi pueden ser bifuncionales, trifuncionales, multifuncionales, combinaciones de estos u otras. Además, el término resina epoxi se puede usar para indicar una resina epoxi o una combinación de múltiples resinas epoxi. Los materiales basados en polímeros pueden ser materiales que contienen epoxi que tienen uno o más anillos de oxirano polimerizables por una reacción de apertura del anillo. El material adhesivo incluye al menos 7 % y menos de 40% en peso de resina epoxi e incluso posiblemente entre aproximadamente 15% y aproximadamente 25% en peso de resina epoxi. A modo de ejemplo, se contempla que los porcentajes en peso pueden ser más bajos o altos cuando se usan otros ingredientes tales como el modificador del impacto, flexibilizador, carga, polímeros alternativos, sus combinaciones, o similares en mayores o menores porcentajes en peso.

El epoxi puede ser alifático, cicloalifático, aromático, o similares. El epoxi se puede suministrar como un sólido (por ejemplo, como pellets, trozos, pedazos o similares) o un líquido (por ejemplo, una resina epoxi) o ambos. Como se usa en la presente, a menos que se indique de otro modo, una resina es una resina sólida si está sólida a una temperatura de 23°C y es una resina líquida si es un líquido a 23°C. Preferentemente, se añade una resina epoxi al material adhesivo para aumentar las propiedades de adhesión, flujo o ambas del material. Un ejemplo de resina epoxi puede ser una resina fenólica, que puede ser tipo noalaca u otro tipo de resina. Por ejemplo, se puede emplear resina de bisfenol A, resina de bisfenol F, una combinación de estos o similares. Además, también se pueden emplear varias mezclas de varias resinas diferentes. Ejemplos de resinas epoxi adecuadas se comercializan con la marca registrada DER® (por ejemplo, DER 331, DER 661, DER 662), disponibles en el comercio en Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

En una realización preferida, la resina epoxi está compuesta de al menos 50%, más típicamente al menos 70% e incluso posiblemente al menos 90% (por ejemplo, en forma sustancialmente completa o completa) en peso de esta de la resina epoxi líquida (por ejemplo, una resina que tiene un peso molecular tal que es líquida a 23°C). Tal resina epoxi líquida normalmente tiene una viscosidad a una temperatura de 23°C de al menos 5000, más típicamente al menos 8000 e incluso posiblemente al menos 11.000 cps, pero normalmente menos de 30.000, más típicamente menos de 22.000 e incluso posiblemente menos de 15.000 cps, si bien valores más altos y más bajos también pueden ser posibles, a menos que se indique de otro modo. La resina epoxi líquida normalmente tiene un peso equivalente de epoxi de al menos 80, más típicamente al menos 150 e incluso posiblemente al menos 185 g/eq, pero normalmente menos de 300, más típicamente menos de 220 e incluso posiblemente menos de 195 g/eq, si bien valores más altos y más bajos también pueden ser posibles, a menos que se indique de otro modo. Las resinas líquidas preferidas incluyen ésteres diglicidílicos que pueden estar basados en fenol aromático (bisfenol A o F) y se comercializan con la marca registrada DER 331, disponible en el comercio en Dow Chemical Company y EPON 828 y EPON 863, disponible en el comercio en Hexion Specialty Chemicals.

#### Flexibilizador

El flexibilizador se puede proporcionar como un flexibilizador único o como una combinación de múltiples flexibilizadores diferentes. Los flexibilizadores preferidos son polisulfuros epoxidados comercializados bajo las marcas registradas EPS-350 y EPS-80, disponibles en el comercio en Akzo-Nobel. Un ejemplo de otro flexibilizador preferido es un elastómero epoxi-dímero ácido comercializado bajo la marca registrada HYPOX DA 323, disponible en el comercio CVC Specialty Chemicals. Un ejemplo de otro flexibilizador preferido es un epoxi modificado con poliuretano comercializado bajo las marcas registradas GME-3210 y GME-3220, disponibles en el comercio en GNS Technologies. Sin estar ligado por teoría alguna, se considera que cuando se incluye un flexibilizador de epoxi modificado con poliuretano; el material adhesivo puede mantener sustancialmente la resistencia al impacto (por ejemplo, resistencia al impacto) a temperaturas bajas, mientras que se minimiza la reducción de  $T_g$  (por ejemplo, en comparación con otros flexibilizadores). Otros ejemplos de flexibilizadores preferido son poliéteres terminados con amina o epoxi tales como JEFFAMINE D-2000, disponible en el comercio en Huntsman y DER® 732, disponible en el comercio en Dow Chemical Company. Todos los flexibilizadores descritos en la presente se pueden usar por separado o en combinación entre sí en el material adhesivo de la presente invención, a menos que se indique de otro modo.

El flexibilizador normalmente es una porción sustancial del material adhesivo total. El flexibilizador es al menos 5%, y menos de 60% en peso del material adhesivo.

#### Modificador del impacto

5 El material adhesivo incluye al menos un modificador del impacto. El modificador del impacto es al menos 13% e incluso más típicamente al menos 20% en peso del material adhesivo menos de 40%, incluso más típicamente menos de 30% en peso de los materiales adhesivos.

10 Como se usa en la presente, como con cualquier otro ingrediente de la presente invención, el término "modificador del impacto" puede incluir un modificador del impacto o modificadores del impacto plurales. El modificador del impacto puede incluir termoplásticos, termoestables o termoendurecibles, elastómeros, sus combinaciones o similares. El modificador del impacto incluye un polímero de núcleo/envuelta (que puede incluir elastómero), o una combinación de estos.

15 El modificador del impacto puede incluir cantidades variables de polímero de núcleo/envuelta, a menos que se indique de otro modo. Sin embargo, en una realización preferida de la presente invención, el modificador del impacto incluye una porción sustancial del modificador de impacto de núcleo/envuelta. En una realización preferida, el modificador del impacto está compuesto de al menos 60%, más típicamente al menos 80%e incluso posiblemente al menos 97% de polímero o modificador del impacto de núcleo/envuelta. Como se usa en la presente, el término modificador del impacto de núcleo-envuelta indica un modificador del impacto en el que una porción sustancial (por ejemplo, mayor que 30%, 50%, 70% o más en peso) de este está compuesta de un primer material polimérico (es decir, el primer o material del núcleo) que está en forma sustancialmente completa encapsulado por un segundo material polimérico (es decir, el segundo o material de envuelta). El primer y segundo material polimérico, como se usan en la presente, pueden estar compuestos de uno, dos, tres o más polímeros que están combinados y/o bien reaccionando entre sí (por ejemplo, polimerizados sucesivamente) o pueden ser parte de sistemas de núcleo/envuelta distintos o iguales.

25 El primer y segundo material polimérico del modificador del impacto de núcleo/envuelta puede incluir elastómeros, polímeros, termoplásticos, copolímeros, otros componentes, sus combinaciones o similares. En realizaciones preferidas, el primer material polimérico, el segundo material polimérico o ambos del modificador del impacto de núcleo/envuelta incluyen o están en forma sustancialmente completa compuestos de (por ejemplo, al menos 70%, 80%, 90% o más en peso) uno o más termoplásticos. Los ejemplos de termoplásticos incluyen, sin limitación, estirénicos, acrilonitrilos, acrilatos, acetatos, poliamidas, polietilenos, o similares.

30 Los modificadores de impacto de núcleo/envuelta preferidos se forman por la polimerización en emulsión seguido por coagulación o secado por aspersión. En ciertas solicitudes, se han hallado grados de coagulación de los modificadores de impacto de núcleo/envuelta particularmente convenientes para promover la adhesión a las superficies que tienen impurezas sobre la misma tales como suciedad, aceite (por ejemplo, aceite de estampado de metal) o similares. Tales modificadores del impacto pueden causar que la falla adhesiva sea menos probable (a diferencia de la falla cohesiva) para los adhesivos que tienen formulaciones tales como los que se describen en la presente para superficies limpias y/o para la superficie con impurezas sobre la misma. También se prefiere que el modificador del impacto se forme de, o al menos incluya un copolímero de injerto de núcleo-envuelta.

35 Son ejemplos de copolímeros de injerto de núcleo-envuelta útiles aquellos en que polímeros que contienen compuestos duros, tales como estireno, acrilonitrilo o metacrilato de metilo, se injertan en el núcleo hecho de polímeros que contienen compuestos blandos o elastoméricos tales como butadieno o acrilato de butilo. El documento de la Patente U.S. Núm. 3.985.703, describe polímeros de núcleo-envuelta útiles, cuyos núcleos están hechos de acrilato de butilo pero se pueden basar en acrilatos de etil isobutilo, 2-etilhexilo u otros de alquilo o sus mezclas. El polímero del núcleo también puede incluir otros compuestos que contienen polímeros copolimerizables, tales como estireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, butadieno, isopreno, o similares. El material polimérico del núcleo también puede incluir un monómero reticulado que tiene dos o más enlaces dobles conjugados de reactividad aproximadamente igual tal como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butilenglicol, y similares. El material polimérico del núcleo también puede incluir un monómero de unión al injerto que tiene dos o más enlaces dobles no conjugados de reactividad desigual tales como, por ejemplo, maleato de dialilo y metacrilato de alilo.

40 La porción de envuelta se puede polimerizar a partir de metacrilato de metilo y opcionalmente otros metacrilatos de alquilo, tales como etilo, butilo o sus mezclas de metacrilatos. Hasta 40 por ciento en peso o más de los monómeros de envuelta puede ser estireno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, y similares. Los copolímeros de injerto de núcleo-envuelta adicionales útiles en las realizaciones de la presente invención se describen en las Patentes U.S. Pat. Núm. 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. Los ejemplos de copolímeros de injerto de núcleo-envuelta incluyen, pero sin limitación, "MBS" (polímeros de metacrilato-butadieno-estireno), que se obtienen por la polimerización de metacrilato de metilo en presencia de polibutadieno o un caucho de copolímero de polibutadieno. La resina de copolímero de injerto MBS generalmente tiene un núcleo de caucho de estireno butadieno y una envuelta de polímero o copolímero acrílico. Los ejemplos de otras resinas de copolímero de injerto de núcleo-envuelta útiles incluyen, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), MABS (metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno), ASA (acrilato-estireno-acrilonitrilo), totalmente acrílicos, SA EPDM (estireno-acrilonitrilo injertado

en esqueletos elastoméricos de monómero de etileno-propileno dieno), MAS (estireno de caucho metacrílico-acrílico), y similares y sus mezclas.

5 Un modificador del impacto preferido es un polímero de núcleo/envuelta polímero que incluye una envuelta de metacrilato de polimetilo (PMMA) o polímero o copolímero de acrilonitrilo y un núcleo de material de butadieno o estireno butadieno. Los ejemplos de modificadores del impacto útiles incluyen, pero sin limitación a los comercializados bajo la marca registrada, PARALOID, disponible en el comercio Rohm & Haas Co. Los grados preferidos de PARALOID se comercializan bajo las denominaciones XL-2691A o EXL-2650A. Otro grado preferido se comercializa bajo la marca registrada CLEARSTRENGTH E-950, disponible comercialmente en Arkema.

10 Otros modificadores del impacto núcleo/envuelta preferidos incluyen aquellos que tienen un núcleo de acrilato relativamente blando (por ejemplo, polibutilo acrilado u otro acrilato de  $T_g$  baja) y una envuelta de acrilato duro (por ejemplo, PMMA). Los grados preferidos de estos tipos de modificadores del impacto se comercializan bajo la marca registrada DURASTRENGTH D-440 disponible comercialmente en Arkema y Paraloid EXL-2300 y 2314 disponible en el comercio Rohm y Haas.

15 Los modificadores del impacto adicionales se pueden proporcionar como partículas (por ejemplo, molidas o pulverizadas) de elastómero o caucho o aducto de estos (por ejemplo, caucho de butadieno acrilonitrilo terminado con carboxi o aducto de estos). Tal modificador normalmente tendrá una  $T_g$  relativamente baja como se describe a continuación. Los ejemplos de modificadores del impacto deseables de este tipo incluyen HYPOX RK8-4, disponible comercialmente en especialidades químicas CVC o Araldite ES 1522, disponible comercialmente en Huntsman Chemical. Se prefiere particularmente aductos epoxi sólidos de un caucho de nitrilo de alto peso molecular, sólido y carboxilado. También puede ser conveniente incluir otro caucho de nitrilo tal como un caucho de butadieno de nitrilo hidrogenado como parte del total del modificador del impacto.

25 En un aspecto de la presente invención, puede ser conveniente para una porción o la totalidad del modificador del impacto formar una fase secundaria diferenciada en el material adhesivo, aunque no se requiere a menos que se indique de otro modo. En consecuencia, en una realización al menos 30%, más típicamente al menos 60% e incluso posiblemente al menos 90% o la totalidad del modificador del impacto en peso, tiene una  $T_g$  relativamente baja y preferentemente forma una fase secundaria diferenciada en el material adhesivo antes de, durante o después del curado. Preferentemente, la  $T_g$  relativamente baja es inferior a  $-20^\circ\text{C}$ , más típicamente inferior a  $-50^\circ\text{C}$  e incluso posiblemente inferior a  $-70^\circ\text{C}$ . Para cualquier polímero de núcleo/envuelta, el núcleo, la envuelta, o ambos pueden tener la  $T_g$  relativamente baja. En una realización preferida, sin embargo, el núcleo puede tener una  $T_g$  relativamente baja mientras que la envuelta puede tener una  $T_g$  más alta y ser potencialmente compatible con el resto del material adhesivo (es decir, la porción del material adhesivo que no es parte de la fase secundaria) e incluso potencialmente ser reactivo con al menos una porción del resto del material adhesivo.

#### Agente de curado

35 Se añade uno o más agentes de curado y/o aceleradores del agente de curado al material adhesivo. Las cantidades de agentes de curado y aceleradores del agente de curado pueden variar. Los ejemplos de intervalos para los agentes de curado o aceleradores del agente de curado presentes en el material adhesivo varían de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 9% en peso y más típicamente de aproximadamente 2% a aproximadamente 6% en peso.

40 Preferentemente, los agentes de curado asisten al material adhesivo en el curado por reticulación de los polímeros, resinas epoxi, otros ingredientes del material o una combinación de estos. También es preferible para los agentes de curado asistir en la termofijación del material activable. Las clases de agente de curado útiles incluyen agentes que reticulan la resina epoxi y/u otros ingredientes por la reacción de adición o reacción catalizada. Los materiales del agente de curado se pueden seleccionar de aminas alifáticas o aromática o sus aductos respectivos, amidoaminas, poliamidas, aminas cicloalifáticas, anhídridos, poliésteres policarboxílicos, isocianatos, resinas basadas en fenol (por ejemplo, resinas novolaca de fenol o cresol, copolímeros tales como los fenol terpeno, polivinil fenol, o copolímeros de bisfenol-A formaldehído, bishidroxifenil alcanos o similares), dihidrazidas, sulfonamidas, diamino difenil sulfona, anhídridos, mercaptanos, imidazoles, ureas, aminas terciarias, complejos de  $\text{BF}_3$  o sus mezclas. Los agentes de curado preferidos particulares incluyen polimaminas o poliamidas modificadas y no modificadas tales como trietilentetramina, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, cianoguanidina, diciandiamidas y similares.

50 Los agentes de curado se pueden activar por el mezclado con los otros ingredientes del material adhesivo o por la exposición a una condición tal como una radiación, humedad, presión o similares. En una realización preferida, el agente de curado es latente y activado por calor.

55 Un acelerador para los agentes de curado (por ejemplo, una urea modificada o no modificada tal como metilen difenil bis urea, un imidazol, amina bloqueada o una combinación de estos) también se puede proporcionar para preparar el material adhesivo.

Agente de expansión

Se pueden añadir uno o más agentes de expansión al material adhesivo para producir gases inertes que forman, según se desee, una estructura celular abierta y/o cerrada dentro del material activable. De esta manera, es posible reducir la densidad de los artículos fabricados a partir del material. Además, la expansión del material puede ayudar a mejorar la adhesión, capacidad de sellado, amortiguación o ambos. Obviamente, el material adhesivo también puede estar sin o sustancialmente sin (por ejemplo, menos de 0,17 en peso) de cualquier agente de expansión. Las cantidades de agentes de expansión y aceleradores de agente de expansión pueden variar ampliamente dentro del material adhesivo de acuerdo con el tipo de estructura celular deseada, la cantidad deseada de expansión del material adhesivo, la tasa de expansión deseada y similares. Los ejemplos de intervalo para las cantidades de agentes de expansión y aceleradores del agente de expansión en el material activable varían de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 5% en peso y están preferentemente en el material adhesivo en fracciones de porcentajes de peso. En una realización preferida, el material adhesivo exhibe expansión y/o espumado relativamente bajos o no exhibe ninguno. En tal realización, la cantidad de agente de expansión es normalmente menos de 2%, más típicamente menos de 1% e incluso más típicamente menos de 0,5% en peso del material adhesivo.

El agente de expansión, particularmente cuando se emplea un agente de expansión químico, puede incluir uno o más grupos que contienen nitrógeno tales como amidas, aminas, y similares. Los ejemplos de agentes de expansión adecuados incluyen dinitrosopentametilentetramina, azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetramina, 4,4-oxi-bis-(bencensulfonilhidrazida), trihidrazinotriacina y N,N<sub>i</sub>-dimetil-N<sub>i</sub>-dinitrosotereftalamida.

En forma adicional o alternativa se pueden emplear agentes de expansión físicos. A modo de ejemplo, se pueden usar envueltas poliméricas cargadas con disolvente que se ablandan y expanden después de la exposición al calor.

También se puede proporcionar un acelerador para los agentes de expansión en el material activable. Se pueden usar varios aceleradores para aumentar la tasa a la que forman agentes de expansión a partir de los gases inertes. Un acelerador del agente de expansión preferido es una sal metálica, o es un óxido, por ejemplo un óxido metálico, tal como óxido de cinc. Otros aceleradores preferidos incluyen bases orgánicas tales como urea y ácidos orgánicos tales como ácido adípico o benzoico. El bencensulfinato de cinc también puede ser un acelerador deseable.

Polímero o copolímero

El material adhesivo normalmente incluirá uno o más polímeros adicionales (por ejemplo, copolímeros), que pueden incluir una variedad de polímeros diferentes, tales como polímeros termoplásticos, elastómeros, termoestables, termoendurecibles, combinaciones de estos o similares. Por ejemplos, y sin limitación, los polímeros que se pueden incorporar apropiadamente en el material adhesivo incluyen polímeros halogenados, policarbonatos, policetonas, uretanos, poliésteres, silanos, sulfonas, alilos, olefinas, estirenos, acrilatos, metacrilatos, epoxi, siliconas, fenólicos, cauchos, óxidos de polifenileno, tereftalatos, acetatos (por ejemplo, EVA), acrilatos, metacrilatos (por ejemplo, polímero de etilen acrilato de metilo) o sus mezclas. Otros posibles materiales poliméricos puede ser o pueden incluir, sin limitación, poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno) poliestireno, poliácido, poli(óxido de etileno), poli(etilenimina), poliéster, poliuretano, polisiloxano, poliéter, polifosfazina, poliamida, poliimida, poliisobutileno, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poliisopreno, poliácridamida, ácido poliacrílico, polimetacrilato.

Cuando se usan, estos polímeros pueden comprender una pequeña porción o una porción sustancial del material adhesivo (por ejemplo, hasta 85% en peso o mayor). Preferentemente, cuando se usa, uno o más polímeros adicionales comprende aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%, más preferentemente aproximadamente 1% a aproximadamente 20% e incluso más preferentemente aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso del material adhesivo.

En ciertas realizaciones preferidas, es conveniente incluir uno o más poliéteres termoplásticos y/o resinas epoxi termoplásticas en el material adhesivo. Tal material puede ayudar a proporcionar estabilidad dimensional (por ejemplo, reducción del flujo frío) al material adhesivo. Cuando se incluye, el uno o más poliéteres termoplásticos preferentemente comprenden entre aproximadamente 1% y aproximadamente 90% en peso del material adhesivo, más preferentemente entre aproximadamente 3% y aproximadamente 40% en peso del material adhesivo e incluso más preferentemente entre aproximadamente 10% y aproximadamente 15% en peso del material adhesivo. Al igual que con los otros materiales, sin embargo se puede usar más o menos poliéter termoplástico de acuerdo con el uso deseado del material adhesivo.

Los poliéteres termoplásticos normalmente incluyen restos hidroxilo colgantes. En particular los poliéteres termoplásticos deseables son resinas fenoxi. Como se usa en la presente, resina fenoxi es un polihidroxieté, con ligaduras éter a lo largo del esqueleto del polímero y grupos hidroxilo colgantes. Un ejemplo de resina fenoxi útil en la actual invención es el producto de reacción de una resina epoxi bifuncional basada en fenol y un fenol bifuncional (por ejemplo, el producto de reacción de bisfenol A epoxi con bisfenol A). Un material similar también se puede sintetizar directamente a partir de un bisfenol (por ejemplo, bisfenol A) y epíclorohidrina. El grupo epoxi terminal puede ser de anillo abierto para generar un grupo alfa glicol terminal. Las resinas fenoxi útiles en la invención tienen

5 pesos moleculares promedio de al menos aproximadamente 5.000, más típicamente al menos aproximadamente 25.000 y aún más típicamente al menos aproximadamente 50.000 pero menos de aproximadamente 100.000, más típicamente menos de aproximadamente 75.000 y aún más típicamente menos de aproximadamente 60.000, si bien son posibles pesos mayores o menores, a menos que se indique de otro modo. Los ejemplos de grados de resina fenoxi útiles en la invención incluyen la resina fenoxi PAPHEN PKHH y PKHJ disponible en el comercio Inchem Corp., Rockhill, South Carolina.

10 Otros poliéteres termoplásticos posibles pueden incluir unidades repetitivas de éter/amina aromáticos en sus esqueletos. Otros ejemplos de poliéteres termoplásticos incluyen, sin limitación, polieteraminas, poli(aminoéteres), copolímeros de monoetanolamina y éter diglicídico, sus combinaciones o similares. Los ejemplos de poliéteres termoplásticos adicionales y sus procedimientos de formación se desvelan en las Patentes U.S. Núm. 5.275.853; 5.464.924 y 5.962.093.

En forma ventajosa, los poliéteres termoplásticos pueden proporcionar el material adhesivo con diversas características deseables tales como propiedades físicas y químicas deseables para una amplia variedad de aplicaciones como se describe adicionalmente en la presente.

15 Aunque no es requerido, se puede desear que el material adhesivo incluya uno o más polímeros o copolímeros de etileno tales como acrilatos de etileno, acetatos de etileno o similares. El metacrilato de etileno y acetato de vinil etileno son dos copolímeros de etileno preferidos.

#### Carga y otros componentes y aditivos

20 El material adhesivo también puede incluir una o más cargas, que incluyen pero sin limitación materiales particulados (por ejemplo, polvo), perlas, microesferas o similares. Preferentemente la carga incluye un material que es generalmente no reactivo con los otros componentes presentes en el material adhesivo. Si bien las cargas generalmente pueden estar presentes dentro del material adhesivo para ocupar espacio en un peso relativamente bajo, se contemplan que las cargas también puedan impartir propiedades tales como resistencia, estabilidad dimensional y resistencia al impacto al material activable.

25 Los ejemplos de cargas incluyen sílice, tierras de diatomeas, vidrio, arcilla (por ejemplo, que incluye nanoarcilla), talco, pigmentos, colorantes, perlas o burbujas de vidrio, vidrio, fibras de carbono o cerámica, fibras de nylon o poliamida (por ejemplo, Kevlar), antioxidantes, y similares. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen, sin limitación, wollastonita, talco, vermiculita, pirofilita, sauconita, saponita, nontronita, montmorillonita o sus mezclas. Las arcillas utilizables para el material adhesivo se pueden calcinar o no calcinar. Las arcillas que se pueden usar como cargas pueden incluir arcillas de los grupos de caolinita, ilita, clorita, esmectita o sepiolita, que pueden estar calcinadas. Las arcillas también pueden incluir cantidades menores de otros ingredientes tales como carbonatos, feldespatos, micas y cuarzo.

30 En una realización preferida, una o más cargas de mineral o tipo piedra tales como carbonato de calcio, carbonato de sodio se pueden usar como cargas. En otra realización preferida, se pueden usar como cargas minerales de silicato tales como mica.

35 Cuando se emplean, las cargas en el material adhesivo pueden variar de 2% o menos de 70% o mayor en peso del material adhesivo, pero más típicamente de aproximadamente 8 a 40% en peso del material adhesivo. De acuerdo con algunas realizaciones, el material adhesivo 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 tipo mineral pulverizado (por ejemplo aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50, y más preferentemente aproximadamente 1 a 25 micrómetros de diámetro de partícula promedio) comprende entre aproximadamente 5% y 70% en peso, más preferentemente aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso.

40 Se contempla que la mayoría de los productos químicos, materiales u otros elementos adicionales se pueden añadir al material adhesivo asumiendo que son adecuados para el material adhesivo y adecuados para una aplicación elegida del material adhesivo.

Otros aditivos, agentes o modificadores del rendimiento que también se pueden incluir en el material adhesivo según se desea, incluyen pero sin limitación un agente resistente a UV, un retardante de llama, un estabilizador térmico, un colorante, un auxiliar de procesamiento, un lubricante, un refuerzo/carga (por ejemplo, fibras de vidrio cortadas o continuas, cerámica, aramida, o de carbono, particulados o similares).

50 Un promotor de adhesión puede ser conveniente para ciertas realizaciones. Si bien, se pueden usar muchos promotores de adhesión, se ha hallado que moléculas de amina o epoxi funciona tales como silanos con amina o epoxi funcional son particularmente deseables. Un ejemplo de promotor de adhesión es un glicidoxipropil trimetoxi silano comercializado bajo la marca registrada Z-6040, disponible en el comercio Dow Corning.

55 Cuando se determinan los ingredientes para el material adhesivo, puede ser importante formar el material de modo que solo se active (por ejemplo, flujo, espuma u otros cambios de estado) en momentos o temperaturas apropiadas. Por ejemplo, en algunas aplicaciones, no es conveniente para el material ser reactivo a temperatura ambiente o de



otro modo a la temperatura ambiente en un ambiente de producción. Más típicamente, el material activable se activa para fluir a temperaturas de procesamiento más altas. A modo de ejemplo, las temperaturas tales como las halladas en una planta de ensamblaje de automóviles, pueden ser apropiadas, en especial cuando el material activable se procesa junto con otros componentes a temperaturas elevadas o niveles de energía aplicada mayores, por ejemplo, durante las etapas de preparación de pintura. Las temperaturas encontradas en muchas operaciones de revestimiento (por ejemplo, en un horno de curado de pintura y/o e-revestimiento, operaciones de secado o similares), por ejemplo, varía hasta aproximadamente 250°C o mayor.

Formación y aplicación del material adhesivo

La formación del material adhesivo se puede lograr de acuerdo con una variedad técnicas nuevas o conocidas. Preferentemente, el material adhesivo se forma como un material de composición sustancialmente mixta y/u homogénea antes de su activación. Sin embargo, se contempla que se pueden usar varias técnicas de combinación para aumentar o disminuir la concentración de ciertos componentes en ciertas ubicaciones del material activable.

De acuerdo con una realización, el material adhesivo se forma suministrando los componentes del material en forma sólida tal como pellets, trozos y similares, en forma líquida o una combinación de estos. Los componentes se combinan normalmente en uno o más contenedores tales como tolvas grandes u otros contenedores. Preferentemente, los contenedores se pueden usar para mezclar los componentes por rotación o movimiento de otro modo del contenedor. Después de esto, se puede aplicar calor, presión o una combinación de estos para ablandar o liquidificar los componentes de modo que los componentes se puedan entremezclar por agitación o de otro modo en una composición sustancialmente mixta y/u homogénea.

De acuerdo con otra realización, el material adhesivo se puede formar calentando uno o más de los componentes que son generalmente más fáciles de ablandar o licuar tal como materiales basados en polímero para inducir a los componentes en un estado posible de mezclar. Después de esto, los componentes restantes se pueden entremezclar con los componentes ablandados.

También se contempla para cualquiera de estas realizaciones que el material se pueda proporcionar de modo individual, como mezcla o sus combinaciones a una extrusora. Posteriormente la extrusora mezcla los materiales para formar los materiales adhesivos. Incluso también se contempla que el material adhesivo se pueda mezclar y formar completamente y posteriormente alimentar a una extrusora para dispensar como se describe adicionalmente a continuación.

Dependiendo de los componentes usados, puede ser importante asegurar que la temperatura de los componentes permanezca por debajo de determinadas temperaturas de activación que puedan hacer que el material adhesivo se active (por ejemplo, forme gases, fluya, cure o active de otro modo). Sorprendentemente, cuando el material adhesivo contiene un agente de expansión, normalmente es conveniente mantener la temperatura del material adhesivo por debajo de una temperatura que active el agente de expansión, agente de curado o ambos durante la formación del material adhesivo o antes de aplicar el material adhesivo a una superficie. En situaciones en que es conveniente mantener el material adhesivo a temperaturas más bajas, puede ser conveniente mantener los componentes en un estado semisólido o viscoelástico usando presión o una combinación de presión y calor para entremezclar los componentes del material adhesivo. Diversas máquinas tales como las extrusoras, u otras se han diseñado para aplicar calor, presión o ambos a los materiales.

Después de la formación del material adhesivo, el material normalmente se aplica a una superficie o sustrato y se activa. La activación del material puede incluir al menos algún grado de formación de espuma o burbujeo en situaciones donde el material activable incluya un agente de expansión. Tal formación de espuma o burbujeo puede ayudar al material activable a humectar un sustrato y formar un enlace íntimo con el sustrato. En forma alternativa, sin embargo, se apreciará que el material activable se puede activar para ablandar y/o fluir sin formación de espuma o burbujeo y también puede humectar sustancialmente el sustrato para formar un enlace íntimo. La formación del enlace íntimo normalmente ocurrirá pero no necesariamente después del curado del material adhesivo.

Se entenderá que, de acuerdo con la aplicación deseada, el material adhesivo se puede aplicar y activar de diferentes maneras y en momentos diferentes. En consecuencia, se describen a continuación ejemplos de uso del material adhesivo para ilustrar las metodologías de aplicación y activación de material adhesivo. En particular, el material adhesivo se puede usar para, entre otros, refuerzo, sellado y adherencia, amortiguación acústica. Ejemplos de usos potenciales para el material adhesivo se desvelan en la Patente U.S. Núm. 7.125.461 y Solicitud de Patente U.S. serie Núm. 11/757.499. Se ha hallado que el material adhesivo es particularmente útil como un material adhesivo estructural.

Adhesivo estructural

Como un adhesivo estructural, y con referencia a la Fig. 2, el material adhesivo 10 normalmente se pone en contacto con al menos una superficie de unión 20 de un primer sustrato 22 también normalmente y una superficie de unión 24 de un segundo sustrato 26. Tal contacto puede ocurrir antes de la activación del material adhesivo, durante la activación del material adhesivo o una combinación de estos. Por ejemplo, el adhesivo se puede poner en contacto con una de las superficies y posteriormente se activa para hacer fluir, expandir o ambos para poner en contacto con

la otra superficie. Como otro ejemplo, el material adhesivo se puede poner en contacto y presionar entre las superficies y posteriormente activar. También se debe reconocer que las superficies 20, 24, los sustratos 22,26 o ambos pueden ser parte del componente o elemento único o dos o más componentes o elementos que se unen entre sí por el material adhesivo y uniones adicionales opcionales.

- 5 En una realización, las superficies 20, 24 y sustratos 22, 26 son parte de los componentes de un vehículo automóvil. En tal realización, el material adhesivo normalmente se activa a una temperatura elevada en una operación de secado del revestimiento del automóvil (por ejemplo, a temperaturas comunes para la operación de pintura o e-revestimiento del automóvil (temperaturas normalmente superiores a 120 o 150°C)) para adherir las superficies 20,24. El contacto con la superficie de unión del primer elemento y el segundo elemento puede ocurrir antes o  
10 durante la activación y curado del material. Los ejemplos de solicitudes de adhesivo estructural se desvelan en la Solicitud de la Patente U.S. Serie Núm. 10/234.902; 10/386.287; 60/451.811.

El material adhesivo de la presente invención se puede aplicar a una superficie en forma manual o automática (por ejemplo, a través de extrusión directa sobre una superficie). En una realización preferida, el material adhesivo se aplica a una parte preformada. En tal realización, el material adhesivo se moldea para formar una parte de material  
15 adhesivo de dimensión sustancialmente predeterminada, por ejemplo por moldeado o por extrusión y/o corte. En consecuencia, la parte de material adhesivo posteriormente se aplica en forma manual, se aplica automáticamente o una combinación de estas a una superficie o superficies. En una realización preferida y con referencia a la Fig. 1, las partes de material adhesivo 30 se disponen sobre (por ejemplo, se extruden sobre) un material retirable 32 (por ejemplo, papel retirable) de modo que se puedan retirar posteriormente y aplicar manualmente, aplicar automáticamente o una combinación de estas a una o más superficies como ya se describió anteriormente en la presente. Para ayudar en la aplicación, en particular en la aplicación manual del material adhesivo, se puede aplicar  
20 una capa de manipulación 32 al material adhesivo 36 ya que el material adhesivo, como una parte o de otro modo, puede ser sustancialmente pegajosa antes de la aplicación. La capa de manipulación 34 puede ser una película, un revestimiento, un polvo, un material fibroso, una red, combinaciones de estos o similares. Los ejemplos de capas de manipulación adecuadas se desvelan en la Patente U.S. Núm. 6.811.864 y Publicación de la Solicitud de Patente U.S. 2004/0076831. En consecuencia, es posible que una parte del material adhesivo se pueda proporcionar con una capa (de menos de aproximadamente 10 micrones a aproximadamente 2 cm (por ejemplo, en el orden de menos de aproximadamente 1 mm) que está generalmente libre de adherencia para facilitar la manipulación. También se contempla que el material adhesivo estructural, la capa o ambos se pueden formar del material adhesivo  
25 de la presente invención.

En forma ventajosa, la formación del material adhesivo en una parte preformada puede proporcionar ventajas. Puede evitar la necesidad de equipamiento de bombeo y dispensado voluminoso y costoso. Puede proporcionar una aplicación más sencilla del material adhesivo en lugares donde los adhesivos bombeables difíciles de aplicar, en particular en lugares que son difíciles de alcanzar. Las partes de material adhesivo se pueden preaplicar a las  
35 superficies de componentes tales como los estampados de metal de modo que el material adhesivo se suministra en una operación de ensamblaje PIA (ensamblaje en partes) (por ejemplo, el material adhesivo se suministra al ensamblaje como el componente al que el material que se ha aplicado se ensambla al ensamblaje). El material adhesivo también puede exhibir resistencia deseable para "quitar", por ejemplo, en operaciones de e-revestimiento y/o fosfatado.

40 Como otra ventaja, las realizaciones del material adhesivo son susceptibles de exhibir propiedades deseables. Por ejemplo, las realizaciones del material adhesivo han mostrado alta resistencia al impacto a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) o inferior, a -30°C o inferior e incluso a -40°C o inferior medido por ISO 11343. Cuando las muestras del adhesivo se analizaron por medio del procedimiento de impacto en cuña ISO-11343 con adherentes EG-60 de 0,8 mm de espesor, las muestras, a las temperaturas descritas, pueden exhibir resistencias al impacto en cuña mayor de 15 N/mm, más preferentemente mayor que 20 N/mm, más preferentemente mayor que 25 N/mm, más preferentemente mayor que 30 N/mm, aún más preferentemente mayor que 35 N/mm, incluso más preferentemente mayor que 40 N/mm e incluso 45 N/mm para líneas de unión de 0,2 mm y/o 1,0 mm. Por ejemplo, el material adhesivo tiene una resistencia al impacto mayor que 15 N/mm a temperaturas menores que -30°C usando un procedimiento ISO-11343 de impacto en cuña con adherentes EG-60 de 0,8 mm de espesor. Además,  
45 las muestras pueden exhibir resistencias al impacto en cuña mayores que 20 N/mm a temperaturas menores que 30° C. Sin embargo, además las muestras pueden exhibir resistencias al impacto en cuña mayores que 15 N/mm a temperaturas de aproximadamente -40° C o posiblemente menores. Si bien estas resistencias son normalmente convenientes para el material adhesivo de la presente invención, no se requieren necesariamente a menos que se mencione específicamente. Las realizaciones del material también pueden exhibir relativamente altas resistencias al despegado, resistencias a la tracción, resistencias a la compresión o sus combinaciones. Además, las realizaciones del material han exhibido grados de adhesión relativamente altos a -40°C o menos.

## EJEMPLOS

Se proporciona la Tabla A que muestra el ejemplo de formulación A de los materiales adhesivos de acuerdo con uno o más aspectos de la presente invención. Los números provistos son porcentajes en peso de los ingredientes  
60 individuales en el material adhesivo.

TABLA A

	A
Éter diglicidílico de bisfenol A Líquido (EEW -187 g/eq)	37,6
Éter diglicidílico de bisfenol A Sólido (EEW ~525 g/eq)	
Éter diglicidílico de bisfenol A Sólido (EEW ~925 g/eq)	
Éter diglicidílico de butanodiol	
Epóxido modificado con ácido dimérico	
Polisufuro epoxidado aromático	
Polisufuro epoxidado alifático	
Poliéter terminado con amina (2000 MW)	12,0
Propilenglicol epoxidado (EEW ~320 g/eq)	
Modificador del impacto de envuelta y núcleo MBS	25,0
Aducto de caucho de nitrilo sólido/ epoxi sólido	
Aducto de butadieno terminado en carboxi y epoxi sólido	
Resina fenoxi	15,4
Arcilla de caolín calcinada	5,0
Diciandiamida	4,0
Acelerador de urea modificado aromático	0,9
Acelerador de urea modificado alifático	
Glicidoxipropil trimetoxisilano	
Pigmento	0,1

5 Se proporciona la Tabla B que muestra ejemplos de las formulaciones B y C de los materiales adhesivos de acuerdo con uno o más aspectos de la presente invención. Los números provistos son porcentajes en peso de los ingredientes individuales en el material adhesivo.

TABLA B

	B	C
Éter diglicidílico de bisfenol A Líquido (EEW -187 g/eq)	18,4	25,4
Éter diglicidílico de bisfenol A Sólido (EEW ~525 g/eq)		
Éter diglicidílico de bisfenol A Sólido (EEW ~925 g/eq)		
Éter diglicidílico de butanodiol	3,0	

(continuación)

	B	C
Epóxido modificado con ácido dimérico		
Polisulfuro epoxidado aromático	30,0	
Polisulfuro epoxidado alifático		15,0
Poliéter terminado con amina (2000 MW)		8,0
Propilenglicol epoxidado (EEW ~320 g/eq)		3,0
Modificador del impacto de envuelta y núcleo MBS	25,0	25,0
Aducto de caucho de nitrilo sólido/ epoxi sólido		
Aducto de butadieno terminado en carboxi y epoxi sólido		
Resina fenoxi	13,3	13,3
Fibra de aramida		
Arcilla de caolín calcinada	5,1	5,1
Diciandiamida	4,0	4,0
Acelerador de urea modificado aromático	0,9	0,9
Acelerador de urea modificado alifático		
Glicidoxipropil trimetoxisilano	0,2	0,2
Pigmento	0,1	0,1

5 Se debe entender que la cantidad de ingredientes de las tablas A y B puede variar  $\pm 5\%$ ,  $\pm 20\%$ ,  $\pm 40\%$  de los valores listados y que estas variaciones se consideran intervalos de los ingredientes para el material adhesivo de la presente invención. Por ejemplo, un valor de  $10 \pm 20\%$  origina un intervalo de 8 por ciento en peso a 12 por ciento en peso del material adhesivo.

10 A menos que se indique lo contrario, las dimensiones y geometrías de las diversas estructuras ilustradas en la presente no se consideran restrictivas de la invención, y son posibles otras dimensiones o geometrías. Los componentes estructurales plurales se pueden proporcionar con una estructura integrada única. De modo alternativo, una estructura integrada única se puede dividir en componentes plurales separados. Además, si bien un rasgo de la presente invención se puede haber descrito en el contexto de solo una de las realizaciones ilustradas, tal rasgo se puede combinar con uno o más rasgos diferentes de otras realizaciones, para cualquier aplicación dada. También se apreciará a partir de lo precedente que la fabricación de las estructuras únicas en la presente y la operación de esta también constituye procedimientos de acuerdo con la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de formación y aplicación de un material adhesivo que comprende las etapas de:  
formar un material adhesivo, incluyendo el material adhesivo:
- i) al menos 7% y menos de 40% en peso de una resina epoxi que tiene una resina epoxi líquida a 23°C;
  - 5 ii) al menos 3% y menos de 40% en peso de un copolímero que tiene un poliéter termoplástico que es una resina fenoxi;
  - iii) al menos 13% y menos de 40% en peso de un modificador del impacto que tiene un polímero de núcleo/envuelta;
  - iv) al menos 5% y menos de 60% en peso de un flexibilizador epoxi, teniendo el flexibilizador epoxi un polisulfuro epoxidado, un epoxi modificado con poliuretano, un poliéter terminado con amina, o cualquiera de sus combinaciones; y
  - 10 v) de 0,001% en peso a 9% en peso de un agente de curado;
- colocar el material adhesivo sobre o adyacente a una superficie; y  
activar el material adhesivo para unir el material adhesivo a la superficie;
- en el que el material adhesivo tiene una resistencia al impacto mayor que 15 N/mm a temperaturas menores de -30°C usando un procedimiento de impacto en cuña ISO-11343 con adherentes EG-60 de 0,8 mm de espesor.
- 15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie es parte de un componente de un vehículo automóvil.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina epoxi líquida tiene una viscosidad a 23°C de 8.000 a 22.000 cps y un peso equivalente de epóxido de 150 a 220 g/eq.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el modificador del impacto forma una fase diferenciada en el material adhesivo después de la activación del material adhesivo, incluyendo la activación el curado.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos una porción del modificador del impacto tiene una Tg menor que -30°C, -50°C o -70°C.
- 25 6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero de núcleo/envuelta es un copolímero de metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, acrilato-estireno-acrilonitrilo, o caucho metacrílico-acrílico-estireno.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el flexibilizador epoxi es el epoxi modificado con poliuretano, el polisulfuro epoxidado, o una combinación de ambos.
- 30 8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el flexibilizador epoxi es el polisulfuro epoxidado.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el modificador del impacto es un copolímero de metacrilato-butadieno-estireno y al menos una porción del modificador del impacto tiene una Tg de menos de -30 °C, -50 °C o -70 °C.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina fenoxi tiene un peso molecular de al menos 50.000.

