(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 588 362**

(51) Int. Cl.:

C09J 5/06	(2006.01)
C09J 7/00	(2006.01)
C09J 163/00	(2006.01)
C08K 7/22	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01)
B32B 15/092	(2006.01)
B32B 37/12	(2006.01)
B21D 39/02	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2012** **E 12181578 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 2700683**

(54) Título: **Película adhesiva estructural**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2016

(73) Titular/es:

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (100.0%)
3M Center, P.O.Box 33427
St. Paul, MN 55133-3427, US

(72) Inventor/es:

ELGIMIABI, SOHAIB y
CURA, ELISABETH

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 588 362 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

Película adhesiva estructural

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a una película adhesiva estructural adecuada para unir piezas metálicas y, en particular, a la unión de piezas metálicas por la brida del dobladillo. Más específicamente, la presente invención se dirige a una película adhesiva estructural que comprende una composición termoendurecible que comprende un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio, una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento seleccionado y un agente de curado epoxídico. La presente invención se refiere además a una película adhesiva estructural termoendurecida que se puede obtener mediante termoendurecimiento de la película adhesiva estructural de la invención, y a un montaje de piezas metálicas que comprende dicha película adhesiva estructural termoendurecida. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para unir piezas metálicas, en particular para la unión de piezas metálicas por la brida del dobladillo. En otro aspecto adicional, la invención se refiere al uso de dichas películas adhesivas estructurales para unir piezas metálicas, en particular para unir piezas metálicas por la brida del dobladillo.

Antecedentes de la invención

Las juntas metálicas de los vehículos se pueden formar mediante el uso de un adhesivo. Por ejemplo, se puede usar un adhesivo para unir un panel metálico, por ejemplo, el panel de un techo, a la estructura de soporte o chasis del vehículo. Además, se puede utilizar un adhesivo para unir dos paneles metálicos de un panel de cerramiento de un vehículo. Los paneles de cerramiento de un vehículo comprenden habitualmente un montaje de un panel metálico interno y un panel metálico externo, en el que se forma una estructura de dobladillo plegando un borde de un panel exterior sobre un borde de un panel interior. De forma típica se coloca un adhesivo entre medias para unir los paneles entre sí. Además, habitualmente se debe aplicar un sellador en la junta de los paneles metálicos para proporcionar suficiente resistencia a la corrosión. Por ejemplo, US-6.000.118 describe el uso de un lecho sellador fluido entre las superficies opuestas de ambos paneles, y una película fina de una resina no curada de tipo pintura entre una brida del panel exterior y la superficie expuesta del panel interior. La película de pintura se cura hasta llegar a un estado impermeable sólido mediante una operación de horneado realizada sobre el panel de la puerta completado. US-368.008 describe el uso de un adhesivo para asegurar dos paneles metálicos entre sí. El borde de la junta se sella adicionalmente con un revestimiento metálico. WO 2009/071269 describe un adhesivo epoxídico expansible en forma de pasta como sellador de una brida de dobladillo. Una estructura adicional en forma de dobladillo se describe en US-6.528.176.

Se han emprendido esfuerzos adicionales para desarrollar composiciones adhesivas en las que dos paneles metálicos, en particular un panel interior y un panel exterior del cerramiento de un vehículo, pudieran unirse mediante un adhesivo sin necesidad de un material adicional para sellar la junta. Así, se ha vuelto deseable desarrollar sistemas adhesivos que proporcionen una unión adecuada sellando la junta al mismo tiempo y proporcionando resistencia a la corrosión. Una solución parcial se ha descrito en, por ejemplo, WO 2007/014039, que describe un precursor térmicamente expansible y curable basado en una resina epoxídica de una película espumada endurecida con una película termoendurecible expandida que comprende una mezcla de resinas epoxídicas sólidas y líquidas, y que reivindica proporcionar tanto propiedades favorables de absorción de energía como propiedades de rellenado de huecos tras el curado. Otra solución parcial se ha descrito en WO 2011/141148, que describe un adhesivo estructural activado que es sólido y está seco al tacto a temperatura ambiente, que se puede activar para desarrollar propiedades adhesivas a una temperatura elevada, y que se puede moldear sin curado.

Sin ir en contra de las ventajas técnicas asociadas con las composiciones y sistemas adhesivos descritos en la técnica, sigue existiendo necesidad de una película adhesiva estructural de alto rendimiento que combine propiedades físicas excelentes tales como estabilidad de forma, flexibilidad, solidez y propiedades de manipulación en el estado no curado; así como un excelente comportamiento de unión y sellado tras el curado.

La película adhesiva estructural de la presente invención es especialmente adecuada para su manipulación y aplicación automatizada, especialmente con equipos robotizados rápidos. Más especialmente, la película adhesiva estructural de la presente invención permite una automatización eficaz del proceso de conformar una junta metálica entre placas metálicas. Otras ventajas de las películas estructurales adhesivas, películas adhesivas estructurales termoendurecidas, montajes metálicos y métodos de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Sumario de la invención

De acuerdo con un aspecto, la presente invención se refiere a una película adhesiva estructural que comprende una composición termoendurecible, que comprende:

a) un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente;

b) una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C;

c) un agente de curado epoxídico; y

d) opcionalmente, un agente de endurecimiento;

en donde la relación en peso del compuesto epoxídico y dicha resina termoplástica, y opcionalmente, la cantidad de agente de endurecimiento se seleccionan de forma que proporcionen a la película adhesiva estructural un alargamiento a la rotura de al menos 60%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para unir piezas metálicas, comprendiendo el método:

a) proporcionar una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico;

b) proporcionar una película adhesiva estructural como se ha descrito anteriormente;

c) pegar la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica a temperaturas inferiores a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, formando de este modo una junta metálica; y

d) calentar la junta metálica a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

De acuerdo con otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un montaje de piezas metálicas, que comprende:

a) una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde al menos una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico; y

b) una película adhesiva estructural termoendurecida que tiene una primera parte cerca de un primer extremo de la película adhesiva estructural y una segunda parte cerca del segundo extremo opuesto al primer extremo de dicha película adhesiva estructural;

mediante el cual se proporciona la película adhesiva estructural termoendurecida entre la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica y adhiere entre si la primera pieza metálica con la segunda pieza metálica, y mediante el cual la película adhesiva estructural termoendurecida se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible como se ha definido anteriormente.

En otro aspecto, la presente invención está dirigida a una película adhesiva estructural termoendurecida que se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible tal como se ha definido anteriormente, en donde el termoendurecimiento de la composición termoendurecible se realiza a una temperatura comprendida entre 140 °C y 200 °C.

De acuerdo con otro aspecto más, la presente invención se dirige al uso de una película adhesiva estructural como se ha descrito anteriormente para unir piezas metálicas, preferiblemente para unir piezas metálicas por la brida del dobladillo.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una vista en sección transversal de un montaje de una pieza metálica de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

La Figura 2 es una realización que muestra una vista en sección transversal de un panel interno que tiene una película adhesiva estructural aplicada a él y un panel exterior antes de unirlo al panel interior.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con un aspecto, la presente invención se refiere a una película adhesiva estructural que comprende una composición termoendurecible, que comprende:

a) un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente;

b) una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C;

c) un agente de curado epoxídico; y

d) opcionalmente, un agente de endurecimiento;

en donde la relación en peso del compuesto epoxídico y la resina termoplástica, y opcionalmente, la cantidad de agente de endurecimiento se seleccionan de forma que proporcionen a la película adhesiva estructural un alargamiento a la rotura de al menos 60%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527.

El término "película" usado en la totalidad de la presente descripción se refiere a artículos bidimensionales que se denominan habitualmente tiras, hojas, bandas, láminas, laminados, o similares. El punto de reblandecimiento de la resina termoplástica se define por su valor Tg (temperatura de transición vítrea), tal como se mide mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC).

En el contexto de la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que las películas estructurales adhesivas no curadas provistas de un alargamiento a la rotura de al menos 60%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527, son especialmente adecuadas para su manipulación y aplicación automatizada (especialmente mediante equipos robotizados rápidos), en particular cuando se utilizan para unir piezas metálicas, más en particular para unir piezas metálicas por la brida del dobladillo. Ventajosamente, las películas adhesivas estructurales según la invención permiten su aplicación mediante equipos robotizados de alta velocidad.

En un aspecto preferido, la presente invención se refiere a una película adhesiva estructural que comprende una composición termoendurecible, en donde la composición termoendurecible comprende:

a) de 30 a 60% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso, más preferiblemente de 50 a 60% en peso, de un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente;

b) de 10 a 40% en peso, preferiblemente de 15 a 30% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso, de una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C;

c) de 2 a 15% en peso, preferiblemente de 2 a 8% en peso, más preferiblemente de 2,5 a 4% en peso, de un agente de curado epoxídico;

d) opcionalmente, un agente de endurecimiento; y

en donde la relación en peso entre el compuesto epoxídico y la resina termoplástica está comprendida entre 0,8 y 4. Preferiblemente, la relación en peso entre el compuesto epoxídico y la resina termoplástica está comprendida entre 1 y 3, más preferiblemente entre 1,5 y 2,5, e incluso de forma más preferible entre 1,8 y 2,2.

Compuesto epoxídico

La película adhesiva estructural según la presente invención comprende una composición termoendurecible que comprende un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente. Los expertos en la técnica identificarán fácilmente los compuestos epoxídicos adecuados para su uso en la presente descripción, a la luz de la presente descripción.

En un aspecto preferido, el compuesto epoxídico para su uso en la presente memoria tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 230 g/equivalente, preferiblemente inferior a 220 g/equivalente, más preferiblemente inferior a 200 g/equivalente. Preferiblemente, el compuesto epoxídico para su uso en la presente memoria tiene un peso epoxídico equivalente promedio comprendido entre 100 y 200 g/equivalente, preferiblemente entre 150 y 200 g/equivalente, más preferiblemente entre 170 y 200 g/equivalente. Aún preferiblemente, el compuesto epoxídico para su uso en la presente memoria tiene un peso molecular promedio en peso no superior a 700 g/mol, preferiblemente no superior a 500 g/mol, más preferiblemente no superior a 400 g/mol. Ventajosamente, el compuesto epoxídico para su uso en la presente memoria tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 200 y 400 g/mol, preferiblemente entre 300 y 400 g/mol, más preferiblemente entre 350 y 400 g/mol. El compuesto epoxídico para su uso en la presente memoria se selecciona preferiblemente del grupo de los compuestos epoxídicos que tienen una funcionalidad epoxídica promedio, es decir, un número promedio de grupos epoxídicos polimerizables por molécula, de al menos 2 y, más preferiblemente, de 2 a 4.

Cualquier compuesto orgánico que tanga al menos un anillo oxirano polimerizable mediante una reacción de apertura del anillo se puede utilizar como compuesto epoxídico en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural según la invención, siempre que tenga un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente. Dichos materiales, ampliamente denominados epoxis, incluyen compuestos epoxídicos monoméricos y compuestos epoxídicos poliméricos, y pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Los materiales útiles tienen por lo general dos grupos epoxídicos polimerizables por molécula y, más preferiblemente, de dos a cuatro grupos epoxídicos polimerizables por molécula.

Estos compuestos epoxídicos son por lo general líquidos, o semilíquidos, a temperatura ambiente, y frecuentemente también se denominan disolventes epoxídicos reactivos o diluyentes epoxídicos reactivos. Estos compuestos se seleccionan preferiblemente del grupo de éteres de diglicidilo y poliglicidilo de difenoles y

polifenoles o compuestos de hidroxilo alifáticos o cicloalifáticos. Los compuestos epoxídicos adecuados para su uso en la presente memoria se comercializan por Momentive con el nombre comercial Epikote™ 828; de Dow Chemical Co. con el nombre comercial DER 331, DER 332 y DER 334; de Resolution Performance Products con el nombre comercial Epon® 828; de Polysciences, Inc. con el nombre comercial Epon® 825 / 826/ 830/ 834/ 863/ 824; de Hexion con el nombre comercial Bakelite® EPR 164; de Huntsman con el nombre comercial Araldite® GY 250/260; o de Leuna Harze con el nombre comercial EPILOX® A 1900.

Los compuestos epoxídicos que son útiles en la película adhesiva estructural se derivan de preferiblemente de bisfenol A, bisfenol E, bisfenol F, bisfenol S, aminas alifáticas y aromáticas, tales como metilendianilina y aminofenoles, y resinas bisfenólicas sustituidas con halógeno, novolacs, resinas epoxídicas alifáticas, y combinaciones de las mismas y/o entre las mismas. Más preferiblemente, las resinas epoxídicas se seleccionan del grupo que comprende diglicidíl éteres de bisfenol A y bisfenol F y novolacs epoxídicos.

La cantidad de compuesto epoxídico en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural está comprendida típicamente entre 30 y 60% en peso, preferiblemente entre 40 y 60% en peso, más preferiblemente entre 50 y 60% en peso, basado en el peso total de la composición termoendurecible.

Resina termoplástica

La composición termoendurecible de la película adhesiva estructural según la invención comprende además una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C. Un experto en la materia puede identificar fácilmente las resinas termoplásticas adecuadas para su uso en la presente memoria, a la luz de la presente descripción. Las resinas termoplásticas también se denominan frecuentemente como agentes formadores de película.

En un aspecto preferido, las resinas termoplásticas para su uso en la presente memoria tienen un punto de reblandecimiento comprendido entre 70 °C y 120 °C, preferiblemente entre 80 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 85 °C y 95 °C.

Las resinas termoplásticas adecuadas para su uso en la presente memoria se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en resinas termoplásticas de poliéter, resinas termoplásticas de polipropileno, resinas termoplásticas de cloruro de polivinilo, resinas termoplásticas de poliéster, resinas termoplásticas de policaprolactona, resinas termoplásticas de poliestireno, resinas termoplásticas de policarbonato, resinas termoplásticas de poliamida, y cualesquiera combinaciones o mezclas de los mismos.

Las resinas termoplásticas adecuadas para su uso en la presente memoria se pueden seleccionar ventajosamente del grupo de resinas termoplásticas de poliéter, y preferiblemente resinas termoplásticas de polihidroxiéter. En un aspecto preferido, las resinas termoplásticas para su uso en la presente memoria se seleccionan del grupo de resinas termoplásticas de polihidroxiéter, que preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en resinas fenoxídicas, resinas de polieterdiamina, resinas de polivinilacetal, en particular resinas de polivinil butiral, y cualesquiera combinaciones o mezclas de los mismos. Los ejemplos de dichas resinas de polivinilacetal para su uso en la presente memoria incluyen copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, copolímeros de vinilo modificados con carboxilo, y copolímeros de vinilo modificados con hidroxilo, comercialmente disponibles de Dow Chemicals. En un aspecto muy preferido de la invención, la resina termoplástica para su uso en la presente memoria se selecciona del grupo de resinas fenoxídicas. Las resinas termoplásticas adecuadas para su uso en la presente memoria se comercializan habitualmente por InChem Corporation con la designación comercial PKHP, PKHH, PKHA, PKHB, PKHC, PKFE, PKHJ, PKHM-30 o PKHM-301.

La cantidad de resina termoplástica en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural está comprendida típicamente entre 10 y 50% en peso, preferiblemente entre 15 y 30% en peso, más preferiblemente entre 20 y 30% en peso, basado en el peso total de la composición termoendurecible.

Agente de curado epoxídico

La composición termoendurecible de la película adhesiva estructural según la invención comprende además un agente de curado epoxídico. Cualquier agente de curado epoxídico conocido en la técnica se puede utilizar en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural de la invención. Los agentes de curado epoxídicos adecuados para su uso en la presente memoria son materiales que reaccionan con el anillo oxirano del epóxido orgánico para producir una reticulación sustancial del epóxido. Estos materiales contienen como mínimo un resto nucleófilo o electrófilo (tal como un átomo de hidrógeno activo) que hace que se produzca la reacción de reticulación. Los agentes de curado epoxídicos son diferentes de los agentes de extensión de cadena epoxídicos, que principalmente se alojan entre las cadenas del epóxido orgánico y producen poca reticulación, de producir alguna. Los agentes de curado epoxídicos tal como se usan en la presente memoria son también conocidos en la técnica como endurecedores epoxídicos, endurecedores de epóxido, catalizadores, curadores epoxídicos, y curadores.

A veces se realiza una diferenciación entre los agentes epoxídicos/de curado y los aceleradores, que se utilizan para aumentar la velocidad de la reacción de curado epoxídico. Los aceleradores suelen ser materiales

multifuncionales que también se pueden clasificar como agentes de curado epoxídicos. Por tanto, en la presente memoria descriptiva, no se realiza diferenciación alguna entre los agentes de curado y los aceleradores.

Los agentes de curado epoxídicos para su uso en la presente memoria incluyen aquellos que se utilizan convencionalmente para curar composiciones de resina epoxídica y formar redes de polímero reticulado. Los agentes de curado epoxídicos adecuados también se pueden denominar como agentes de curado latentes, que se seleccionan típicamente de forma que no reaccionen con la resina epoxídica hasta que se aplican las condiciones de procesamiento adecuadas. Dichas composiciones también incluyen aminas terciarias alifáticas y aromáticas tales como dimetilaminopropilamina y piridina, que pueden actuar como catalizadores para generar una reticulación sustancial. Además se pueden emplear complejos de boro, en especial complejos de boro con monoetanolamina, imidazoles tales como 2-etil-metilimidazol, guanidinas tales como tetrametil guanidina, dicianodiamida (frecuentemente denominada como DICY), ureas sustituidas tales como tolueno diisocianato urea, y anhídridos de ácido tales como al anhídrido del ácido 4-metiltetrahidroxiftálico, anhídrido del ácido 3-metiltetrahidroxiftálico, y anhídrido del ácido metilnorbornenoftálico. Otros agentes de curado epoxídicos también útiles incluyen poliaminas, mercaptanos y fenoles. Otros agentes de curado epoxídicos para su uso en la presente memoria incluyen aminas encapsuladas, sales de ácidos de Lewis, complejos de metales de transición y tamices moleculares. Preferiblemente, el agente de curado epoxídico se selecciona del grupo que consiste en aminas, anhídridos de ácido, guanidinas, diciandiamidas y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el agente de curado epoxídico contiene diciandiamida. Los agentes de curado epoxídicos adecuados para su uso en la presente memoria están comercialmente disponibles de Air Products con el nombre comercial Amicure® CG-1200.

La cantidad de agentes de curado epoxídicos en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural está comprendida típicamente entre 2 y 15% en peso, preferiblemente entre 2 y 8% en peso, más preferiblemente entre 2,5 y 4% en peso, basado en el peso total de la composición termoendurecible.

Agente de endurecimiento

En un aspecto particular, la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural puede comprender además uno o más agentes de endurecimiento. Cualquier agente de endurecimiento conocido en la técnica se puede utilizar en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural de la invención. Los agentes de endurecimiento se seleccionan preferiblemente entre un grupo que comprenden agentes de endurecimiento de tipo núcleo-envoltura, CTBN (cauchos de butadieno/nitrilo terminados con carboxilo y/o nitrilo) y óxido de politetrametileno terminado con amina de alto peso molecular.

Los agentes de endurecimiento de tipo núcleo-envoltura que son especialmente preferidos comprenden habitualmente diferentes materiales en la región interna del núcleo y en la región exterior de la envoltura, respectivamente. Preferiblemente, el núcleo puede ser más duro que la envoltura, pero esto no es necesario. La envoltura puede comprender un material más duro y/o la envoltura puede estratificarse durante su construcción. Más preferiblemente, el componente del núcleo interior está compuesto por un único polímero orgánico y/o una pluralidad de polímeros orgánicos y de óxidos inorgánicos procedentes de la primera, segunda y/o tercera serie de transición de la tabla periódica, tales como sílice, alúmina y circonia, y/o minerales naturales tales como feldespatos, silicatos, aluminatos, circonatos y/u otros materiales endurecidos tales como carburos, nitruros, siliciuros, aluminuros y/o alguna combinación de los mismos y entre los mismos. El componente de la envoltura blanda exterior comprende cauchos tales como dieno, cauchos de olefina, caucho natural, poliisopreno, sus copolímeros, caucho de monómero de etileno propileno, copolímeros de dieno-acrilonitrilo, copolímeros de monómeros de 5-vinilos aromáticos, copolímeros de estireno-butadieno conocidos como cauchos SBR, y terc-polímeros de dienos con acrilonitrilo o ésteres insaturados y estireno o viniltolueno. La envoltura blanda incluye preferiblemente modificaciones con funcionalidades tales como carboxilo, hidroxilo, epóxido, cianatos, isocianatos, amino, y tiol que pueden reaccionar con los componentes epoxídicos del precursor. Los agentes de endurecimiento núcleo-envoltura en la composición termoendurecible están comercialmente disponibles, por ejemplo de Rohm and Hass con la designación comercial Paraloid™.

Los agentes de endurecimiento CTBN reaccionan a través de sus grupos funcionales carboxilo y/o nitrilo con el componente epoxídico del precursor durante el curado del mismo introduciendo su parte de caucho de butadieno/nitrilo en forma de un segmento blando absorbente de impactos en el interior de la red epoxídica conformando un segmento duro. Los agentes de endurecimiento CTBN que son útiles en la presente invención están comercialmente disponibles de, por ejemplo, Hanse Chemie AG, Hamburgo, Alemania, con la designación comercial Albipox™.

Un óxido de politetrametileno terminado en amina de alto peso molecular útil en la composición termoendurecible está comercialmente disponible de, por ejemplo, 3M Company, 20 St. Paul/MN, EE. UU., con la designación comercial “3M EPX™ Rubber”.

La cantidad del uno o más agentes de endurecimiento presentes en la composición termoendurecible suele estar comprendida entre 10 y 40% en peso, preferiblemente entre 10 y 30% en peso, más preferiblemente entre 10 y 20% en peso, basado en el peso total de la composición termoendurecible.

En un aspecto particular de la película adhesiva estructural según la presente invención, la relación en peso entre el agente de endurecimiento y la resina termoplástica está comprendida ventajosamente entre 1 y 4, preferiblemente entre 1 y 3, más preferiblemente entre 1,5 y 2,5, incluso más preferiblemente entre 1,8 y 2,2.

Agentes de soplado

En un aspecto particular, la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural puede comprender además uno o más agentes de soplado. Cualquier agente de soplado conocido en la técnica se puede utilizar en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural de la invención.

Al incluir un agente de soplado en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural, la película adhesiva estructural se vuelve expansible térmicamente y se puede denominar como película adhesiva estructural expansible. De acuerdo con ello, mediante calentamiento, por ejemplo, durante el calentamiento para conseguir el termoendurecimiento de la lámina adhesiva, la película adhesiva estructural se expande, lo que ayuda a sellar cualquier posible hueco en la junta metálica. Como resultado, se puede mejorar la resistencia a la corrosión. El uno o más agentes de soplado se seleccionan preferiblemente del grupo de agentes de soplado encapsulados y no encapsulados.

Los agentes de soplado no encapsulados, que a veces también se denominan como agentes de soplado químico, liberan un compuesto gaseoso como nitrógeno, óxido de nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono durante el calentamiento. Los agentes de soplado químico que son útiles en la presente invención incluyen, por ejemplo, azobisisobutironitrilos, azodicarbonamidas, carbazidas, hidrazidas, agentes de soplado químico no de tipo azo basados en borohidruro de sodio o bicarbonato de sodio/ácido cítrico y dinitrosopentametilentetramina. La cantidad del uno o más agentes de soplado químico suele estar comprendida entre 0,2 y 2% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 1,5% en peso, basado en el peso total de la composición termoendurecible.

Los agentes de soplado encapsulados suelen comprender gases licuados tales como, por ejemplo, triclorofluorometano o hidrocarburos tales como n-pentano, iso-pentano, neo-pentano, butano y/o isobutano encapsulado en una envoltura polimérica termoplástica. Tras su calentamiento, el gas licuado se expande y se alarga o sopla la envoltura termoplástica como un “microglobo”. De forma típica, la cantidad de uno o más agentes de soplado encapsulados puede estar ventajosamente comprendida entre 0,5 y 10% en peso, preferiblemente de 1 a 5% en peso, más preferiblemente de 1 a 2% en peso, basado en el peso total de la composición termoendurecible. Los agentes de soplado encapsulados, que son útiles en la composición termoendurecible, se comercializan, por ejemplo, por Pierce & Stevens Chemical Corp con la designación comercial Micropearl™, por Matsumoto con el nombre comercial Microsphere™ o por Akzo Nobel con el nombre comercial Expancel™.

En un aspecto particular, la cantidad de uno o más agentes de soplado se selecciona de forma que proporcione a la película adhesiva estructural una tasa de expansión libre tras el curado no superior a 50%, preferiblemente no superior a 40%, más preferiblemente no superior a 30%, cuando la película adhesiva estructural se somete a una temperatura de endurecimiento por encima de la temperatura de activación (inicio) de la reacción de curado, y cuando se mide como se describe en la sección de Métodos de ensayo. Más concretamente, la cantidad de uno o más agentes de soplado se selecciona de forma que proporcione a la película adhesiva estructural una tasa de expansión libre tras el curado comprendida entre 10 y 40%, preferiblemente entre 10 y 30%, más preferiblemente entre 15 y 25%.

La composición termoendurecible puede comprender opcionalmente otros componentes, aditivos, y/o agentes. Otros ingredientes opcionales que se pueden incorporar ventajosamente a la composición termoendurecible incluyen agentes humectantes, tales como los seleccionados del grupo que consiste en titanato, silanos, zirconatos, zircoaluminatos, éster(es) fosfóricos, y mezclas de los mismos. El agente humectante mejora la capacidad de mezclado y de procesamiento de la composición, y también puede mejorar las propiedades de manipulación de la composición. Agentes humectantes útiles se describen en US-5.019.605. Un agente humectante especialmente útil se comercializa como Coatex DO-UP6L por Coatex, Gene, Francia.

Otros ingredientes opcionales que se pueden utilizar incluyen aditivos, agentes o modificadores del comportamiento tales como retardadores de llamas, modificadores de impacto, estabilizadores térmicos, colorantes, auxiliares de procesado y agentes de refuerzo.

En un aspecto particular, la composición termoendurecible puede comprender una o más cargas que se pueden utilizar para regular las propiedades reológicas del precursor y ajustar su viscosidad para mejorar y ajustar su procesabilidad en aplicaciones específicas. Las cargas preferidas para su uso en la presente memoria se seleccionan del grupo que consiste en partículas de carga, microesferas, microesferas expansibles, preferiblemente microesferas expansibles o cavidades gaseosas rellenas de pentano, perlas de vidrio, microesferas de vidrio, cargas de tipo sílice hidrófoba, fibras, partículas eléctricamente y/o térmicamente conductoras, nanopartículas, y cualquier combinación de los mismos. Las cargas preferidas para su uso en la presente memoria se seleccionan del grupo de cargas inorgánicas, incluyendo sílice. Una carga preferida para su uso en la presente memoria es sílice pirogénica hidrófoba, que se comercializa como Aerosil™ por Degussa o CAB-O-SIL™ por Cabot. Otra carga preferida para su uso en la presente memoria es perlita expandida, que se comercializa con la designación comercial Eurocell® por Europerl, Alemania. De forma típica, la cantidad de carga puede ser ventajosamente no superior a 10% en peso, basado en el peso total de la composición termoendurecible.

En otro aspecto particular, la composición termoendurecible puede comprender uno o más material incompresible en forma de partículas tal como, por ejemplo, perlas de vidrio sólido comercializadas por Kominex Mineralmahlwerk, GmbH. En el contexto de la presente invención, se ha descubierto que, cuando el material incompresible en forma de partículas se comprime en la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural según la invención, se puede evitar ventajosamente durante la etapa de compresión el indeseable escurrido de la película adhesiva estructural antes del curado, cuando la película adhesiva estructural se usa para unir piezas metálicas.

En un aspecto preferido de la película adhesiva estructural según la invención, la relación en peso entre el compuesto epoxídico y la resina termoplástica, y opcionalmente la cantidad de agente de endurecimiento, se seleccionan de forma que proporcionen a la película adhesiva estructural un alargamiento a la rotura de al menos 100%, preferiblemente al menos 200%, más preferiblemente al menos 500%, incluso más preferiblemente al menos 700%, aún más preferiblemente al menos 900%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527. Ventajosamente, la película adhesiva estructural está provista de un alargamiento a la rotura no superior a 3000%, preferiblemente no superior a 2500%, más preferiblemente no superior a 2000%, en particular no superior a 1500%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527.

La película adhesiva estructural según la invención se puede preparar fácilmente mediante numerosas técnicas. Por ejemplo, los diferentes componentes se pueden añadir en condiciones ambientales a un recipiente de mezclado interno adecuado, tal como un mezclador Mogul. La temperatura de mezclado no es algo fundamental, y el mezclado del primer y segundo componentes epoxídicos y el agente de endurecimiento opcional se suele realizar a una temperatura de 80-85 °C. Cuando se añaden el componente del agente de curado epoxídico y el componente de agente de soplado opcional, la temperatura se puede disminuir preferiblemente hasta no más de 70 °C. El mezclado continúa hasta que los componentes forman una mezcla homogénea; justo después se extrae la composición termoendurecible del mezclador.

Debido a su excelente procesabilidad, la composición termoendurecible se puede procesar en forma de película mediante un equipo de aplicación convencional tal como una extrusora o un revestidor en caliente-fundido. La composición termoendurecible se puede procesar como película autoportante o, alternativamente, se puede revestir/laminar sobre un revestimiento adecuado, tal como por ejemplo, un revestimiento siliconado. La película adhesiva estructural de la invención se puede aplicar a diferentes sustratos tales como, por ejemplo, metales (por ejemplo Al, aleaciones de Al, titanio o acero inoxidable) u otros sustratos que comprenden, por ejemplo, vidrio, boro, carbono, fibras de Kevlar, epóxidos, fenoles, ésteres de cianato y matrices de poliéster.

La película adhesiva estructural según la invención suele ser una película blanda conformable, y puede ser pegajosa o no a temperatura ambiente. Antes del curado, la película adhesiva estructural es preferiblemente deformable y amoldable, de forma que se puede aplicar a superficies curvas y asumir cualquier forma bidimensional. El espesor del material de la película adhesiva estructural puede variar ampliamente. Se ha descubierto que los espesores útiles están en el intervalo de aproximadamente 0,05 mm (milímetros) a 25 mm. Para la unión típica de paneles metálicos, los espesores pueden estar en el intervalo de 0,1 a 5 mm, por ejemplo de 0,1 a 3 mm, o de 0,3 a 1 mm.

La película adhesiva estructural se puede envasar en forma de rollos de material pelicular, rollos de cintas, es decir, longitudes de material con poca anchura, o pilas de láminas cortadas con una dimensión o forma deseada para el uso final. Si la película adhesiva es pegajosa, se puede intercalar un revestimiento de liberación entre láminas adyacentes o entre las vueltas de un rollo. En el contexto de la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que, cuando la película adhesiva estructural se envasa en forma de rollos de material pelicular, el correspondiente rollo de material pelicular es especialmente resistente al exudado (es decir, la difusión de la resina epoxídica al exterior del rollo de película) durante el almacenamiento. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las largas cadenas poliméricas incluidas en la resina termoplástica participan en la retención de la resina epoxídica en el interior de la película adhesiva estructural durante el almacenamiento. En particular, la película adhesiva estructural de la invención se vuelve resistente al exudado cuando se envasa en forma de rollos de material pelicular con una longitud mayor de 100, preferiblemente mayor de 200, más preferiblemente mayor de 300, incluso más preferiblemente mayor de 500, aún más preferiblemente mayor de 700, todavía más preferiblemente mayor de 800 metros y con una anchura habitualmente comprendida entre 5 y 40 mm, en particular entre 10 y 30 mm, más en particular entre 10 y 20 mm.

La película adhesiva estructural de la invención puede incluir una o más capas. La película adhesiva también puede incluir una red. Una red adecuada incluye un tejido abierto o una tela de un material polimérico. Por lo general, la red será blanda y se puede estirar. Un ejemplo particular incluye una tela tejida de nailon abierta, blanda y estirable mediante calor. La red puede tener un grosor de 1 a 15 g/m^2, por ejemplo de 5 a 12 g/m^2. Un material útil incluye 3M™ Scotch-Weld™ 3336 disponible de 3M Co. La película adhesiva estructural también puede incluir una capa abierta de material no tejido tal como un tul.

La película adhesiva estructural según la presente invención es adecuada para proporcionar cualquier beneficio seleccionado del grupo que consiste en estabilidad de forma, flexibilidad, solidez, propiedades de manipulación, adecuación para manipulación y aplicación automatizada, resistencia al lavado con agua caliente, en el estado no curado; excelente comportamiento de unión y de sellado, elevada resistencia mecánica, propiedades de barrera contra el agua, propiedades de rellenado de huecos, comportamiento de expansión controlado, y acabado liso después del curado.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para unir piezas metálicas, comprendiendo el método:

a) proporcionar una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico;

b) proporcionar una película adhesiva estructural como se ha descrito anteriormente;

c) pegar dicha primera pieza metálica y la segunda pieza metálica a temperaturas inferiores a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, formando de este modo una junta metálica; y

d) calentar la junta metálica a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

De acuerdo con otro aspecto más, la presente invención se refiere a un método para fabricar un montaje de piezas metálicas, comprendiendo el método:

a) proporcionar una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde una de la primera y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico;

b) proporcionar una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones anteriores;

c) adherir dicha primera y segunda pieza metálica, formando de esta manera una junta metálica; y

d) calentar la junta metálica de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

En un aspecto preferido de los métodos según la invención, las piezas metálicas son paneles de automóvil unidos entre sí en un borde, de manera que se forme lo que se denomina una estructura en forma de dobladillo o una brida del dobladillo.

De acuerdo con ello, en un aspecto preferido del método según la invención, se proporciona un método para la unión de bridas de dobladillo de piezas metálicas, en donde:

- la película adhesiva estructural tiene una primera parte cerca de un primer extremo de la película adhesiva estructural y una segunda parte cerca del segundo extremo opuesto al primer extremo de la película adhesiva estructural;

- la primera pieza metálica comprende un primer panel metálico que tiene una primera parte de cuerpo y una primera parte de brida a lo largo de un margen de la primera parte de cuerpo adyacente a un primer extremo de la primera parte de cuerpo;

- la segunda pieza metálica comprende un segundo panel metálico que tiene una segunda parte de cuerpo y una segunda parte de brida a lo largo de un margen de la segunda parte de cuerpo adyacente a un segundo extremo de la segunda parte de cuerpo;

en donde el método comprende las etapas de:

a) adherir la película adhesiva estructural al primer panel metálico o al segundo panel metálico a una temperatura inferior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, mediante lo cual, después del pegado y el plegamiento, se forma una junta metálica, en donde la película adhesiva estructural se pliega de forma que:

i. la primera parte de la película adhesiva estructural se coloca entre la segunda brida del segundo panel metálico y la primera parte de cuerpo del primer panel metálico, y

ii. la segunda parte de la película adhesiva estructural se coloca entre la primera brida del primer panel metálico y la segunda parte de cuerpo del segundo panel metálico, y

b) calentar la junta metálica a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

Preferiblemente, la película adhesiva estructural se adhiere al segundo panel metálico estando la película adhesiva estructural adherida a la segunda brida del segundo panel metálico y plegada alrededor del segundo

extremo del segundo panel metálico de forma que la película adhesiva estructural quede adherida a lados opuestos de la segunda brida del segundo panel metálico.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un montaje de piezas metálicas, que comprende:

a) una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde al menos una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico; y

b) una película adhesiva estructural termoendurecida que tiene una primera parte cerca de un primer extremo de la película adhesiva estructural y una segunda parte cerca del segundo extremo opuesto al primer extremo de la película adhesiva estructural;

mediante el cual se proporciona la película adhesiva estructural termoendurecida entre la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica y adhiere entre si la primera pieza metálica con la segunda pieza metálica, y mediante el cual la película adhesiva estructural termoendurecida se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible como se ha definido anteriormente.

En un aspecto particular, el montaje de piezas metálicas es tal que:

- la primera pieza metálica comprende un primer panel metálico que tiene una primera parte de cuerpo y una primera brida a lo largo de un margen de la primera parte de cuerpo adyacente a un primer extremo de la primera parte de cuerpo;

- la segunda pieza metálica comprende un segundo panel metálico que tiene una segunda parte de cuerpo y una segunda brida a lo largo de un margen de la segunda parte de cuerpo adyacente a un segundo extremo de la segunda parte de cuerpo;

- la segunda brida del segundo panel metálico se extiende por encima de la primera parte de cuerpo del primer panel metálico, con el segundo extremo del segundo panel metálico adyacente a la primera brida del primer panel metálico;

- la primera brida del primer panel metálico está plegada sobre la segunda brida del segundo panel metálico;

- la primera parte de la película adhesiva estructural se coloca entre (y se adhiere a) la segunda brida del segundo panel metálico y la primera parte de cuerpo del primer panel metálico;

- la segunda parte de la película adhesiva estructural se coloca entre (y se adhiere a) la primera brida del primer panel metálico y la segunda parte de cuerpo del segundo panel metálico.

En una realización particular, una de las piezas metálicas es un panel de techo y la otra pieza metálica es una estructura de soporte, por ejemplo el chasis del vehículo. Las piezas y los paneles metálicos suelen ser piezas y paneles de acero, pero se pueden utilizar otras piezas y paneles metálicos en conexión con la invención. En una realización particular, las piezas metálicas están sin pintar, es decir, se trata de cuerpos con piezas en blanco tal como se conoce o se denomina en la industria del automóvil.

De forma típica, la unión de paneles metálicos para un panel de cerramiento de un vehículo se forma pronto durante el procedimiento de fabricación, en donde los paneles están frecuentemente contaminados, por ejemplo con grasa o aceite. La película adhesiva estructural usada en conexión con el método, de forma típica,

permite la unión de piezas y paneles metálicos con un nivel adecuado proporcionando también al mismo tiempo buenas propiedades de sellado sobre la junta, proporcionando resistencia a la corrosión.

Además, la película adhesiva estructural se puede aplicar generalmente a las piezas y paneles metálicos que pueden estar contaminados en cierta extensión con, por ejemplo, aceite, y por lo general, no hay que limpiar las piezas o paneles antes de aplicar la lámina adhesiva. También se puede pensar en la aplicación de la película adhesiva estructural mediante equipo automatizado tal como cabezales robóticos. Además, se puede formar una unión adhesiva inicial de resistencia suficiente, de forma que las piezas metálicas se pueden mantener juntas son necesidad de pinzas durante la manipulación posterior de la unión o en etapas de fabricación tales como por ejemplo pintura, y antes del termoendurecimiento y el conformado de la unión final y permanente.

La unión adhesiva final tiene la ventaja de tener una buena resistencia al agrietamiento y tiene preferiblemente un buen alargamiento a la rotura de forma que la tensión creada en la unión se pueda adsorber sin ocasionar el fallo de la unión. Además, la película adhesiva estructural según la invención es lo suficientemente resistente al lavado y, de acuerdo con ello, las piezas metálicas unidas entre sí mediante la lámina adhesiva se pueden someter a una operación de lavado, por ejemplo, tal como puede ser necesario antes del pintado.

La invención se describirá adicionalmente con referencia a las siguientes figuras esquemáticas, sin la intención de limitar la invención a las mismas:

La **Figura 1** es una vista en sección transversal de un montaje de piezas metálicas según la presente invención.

La **Figura 2** es una realización que muestra una vista en sección transversal de un panel interno que tiene una lámina adhesiva aplicada sobre él y un panel exterior 10 antes de unirlo al panel interior.

La **Figura 1** muestra una realización en conexión con la presente invención. Tal como se muestra en la **Figura 1**, el panel exterior **10** comprende una parte **11** de cuerpo con una brida **12** a lo largo de un margen de la parte de cuerpo cerca del extremo **13** del panel exterior **10**. La brida **12** está plegada sobre la brida **22** del panel interior **20**. La brida **22** del panel interior **20** está situada a lo largo del margen de la parte **21** de cuerpo del panel interior cerca del extremo **23**. El extremo **23** es adyacente a la brida **12** del panel exterior **10**. Una película **30** adhesiva estructural se sitúa entre el panel interior **20** y el panel exterior **10**. Una parte **32** cerca del extremo **31** de la película **30** adhesiva estructural está situada entre la parte **11** de cuerpo del panel exterior **10** y la brida **22** del panel interior **20**. La película **30** adhesiva estructural está plegada sobre el panel interior **20** y, por tanto, la parte **34** cercana al extremo **33** de la película **30** adhesiva estructural está situada entre la brida **12** del panel exterior **10** y la brida **22** del panel interior **20**. La película **30** adhesiva estructural une las dos piezas metálicas entre sí en la junta o dobladillo.

De acuerdo con un aspecto ilustrado en la **Figura 2**, se puede obtener un montaje de piezas metálicas según la presente invención, por ejemplo tal como se ilustra en la **Figura 1**, mediante la adhesión de una película **30** adhesiva estructural al panel **20** interior metálico. Sin embargo, también es posible en su lugar adherir la película **30** adhesiva estructural al panel exterior antes de unir los paneles metálicos (no se ilustra). Tal como se muestra en la **Figura 2**, la película **30** adhesiva estructural se adhiere al panel interior **20** en lados opuestos de la brida **22** del panel interior y la lámina adhesiva 30 se pliega alrededor del extremo **23** del panel interior. En un aspecto particular, la película **30** adhesiva estructural tiene una superficie que es pegajosa a temperatura ambiente, de forma típica aproximadamente 20 °C, y se puede adherir al panel interior mediante esta superficie pegajosa. De forma típica, la película adhesiva estructural permite la formación de una unión adhesiva suficiente para sujetar las piezas metálicas entre sí sin necesitar el curado de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

El panel exterior **10** se puede plegar a continuación de forma que la brida **12** del panel exterior quede plegada sobre la brida **22** del panel interior **20** y sobre la parte **34** de la película **30** adhesiva estructural. De acuerdo con ello, el panel exterior **10** se plegará sobre el panel interior **20** quedando la película adhesiva estructural entre ambos paneles, y de este modo se obtiene una junta metálica. Si la película **30** adhesiva estructural se adhiere al panel exterior **10** en lugar de al panel interior **20**, la película **30** adhesiva estructural quedará plegada entre medias de los paneles durante el plegamiento del panel exterior **10** sobre la brida **22** del panel interior **20**.

La junta metálica obtenida se calienta a continuación para ocasionar el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural, formando de esta manera una unión adhesiva permanente entre los paneles y sellando la junta. Esta etapa de calentamiento se puede llevar a cabo convenientemente mientras el montaje del panel se pinta y se hornea como parte de un procedimiento de fabricación habitual de un vehículo. Sin embargo, si se desea, se puede proporcionar también una etapa independiente de calentamiento u horneado de la junta metálica. Típicamente, la temperatura para calentar la junta metálica y ocasionar la adherencia y el sellamiento, está comprendida entre 60 °C y 200 °C, por ejemplo entre 100 °C y 150 °C. El calentamiento se puede llevar a cabo en una o más etapas. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo dos o más ciclos de calentamiento a diferentes temperaturas comprendidas en el intervalo anteriormente mencionado. Por ejemplo, en un aspecto particular, una primera etapa de calentamiento puede calentar la junta metálica hasta una temperatura comprendida entre 60 °C y 100 °C y, en una etapa de calentamiento adicional, se puede usar una temperatura comprendida entre 80 °C y 200 °C. El tiempo de calentamiento varía, pero típicamente está comprendido entre 5 minutos y 60 min, por ejemplo, entre 10 y 30 min. Cuando se usan varias etapas de calentamiento, el tiempo de cada una de las etapas de calentamiento puede variar y puede estar comprendido dentro de los intervalos anteriormente mencionados.

De acuerdo con otro aspecto adicional, la presente invención se refiere a una película adhesiva estructural termoendurecida que se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible tal como se ha definido anteriormente, en donde el termoendurecimiento de la composición termoendurecible se realiza a una temperatura comprendida entre 140 °C y 200 °C.

En otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un película adhesiva estructural como se ha descrito anteriormente, en la forma de una cinta que se ha enrollado para formar un rollo. En un aspecto particular, la película adhesiva estructural de la invención se envasa en forma de rollos de material pelicular con una longitud mayor de 100, preferiblemente mayor de 200, más preferiblemente mayor de 300, incluso más preferiblemente mayor de 500, aún más preferiblemente mayor de 700, todavía más preferiblemente mayor de 800 metros y con una anchura habitualmente comprendida entre 5 y 40 mm, en particular entre 10 y 30 mm, más en particular entre 10 y 20 mm.

De acuerdo con otro aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de una película adhesiva estructural como se ha descrito anteriormente para la fabricación de un montaje de piezas metálicas. La presente invención se refiere además al uso de una película adhesiva estructural como se ha descrito anteriormente para pegar piezas metálicas, preferiblemente para unir piezas metálicas por la brida del dobladillo.

El elemento 1 es una película adhesiva estructural que comprende una composición termoendurecible, que comprende:

a) un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente;

b) una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C;

c) un agente de curado epoxídico; y

d) opcionalmente, un agente de endurecimiento;

en donde la relación en peso del compuesto epoxídico y la resina termoplástica, y opcionalmente, la cantidad de agente de endurecimiento se seleccionan de forma que proporcionen a la película adhesiva estructural un alargamiento a la rotura de al menos 60%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527.

El elemento 2 es la película adhesiva estructural del elemento 1, en donde la composición termoendurecible comprende:

a) de 30 a 60% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso, más preferiblemente de 50 a 60% en peso, de un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente, preferiblemente menos de 230 g/equivalente, más preferiblemente menos de 220 g/equivalente, incluso más preferiblemente menos de 200 g/equivalente;

b) de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 15 a 30% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso, de una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C;

c) de 2 a 15% en peso, preferiblemente de 2 a 8% en peso, más preferiblemente de 2,5 a 4% en peso, de un agente de curado epoxídico;

d) opcionalmente, un agente de endurecimiento; y

en donde la relación en peso entre el compuesto epoxídico y la resina termoplástica está comprendida entre 0,8 y 4, preferiblemente entre 1 y 3, de forma más preferible entre 1,5 y 2,5.

El elemento 3 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde el compuesto epoxídico tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 700 g/mol, preferiblemente inferior a 500 g/mol, más preferiblemente inferior a 400 g/mol. Preferiblemente, el compuesto epoxídico tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 200 y 400 g/mol, más preferiblemente entre 300 y 400 g/mol, incluso más preferiblemente entre 350 y 400 g/mol.

El elemento 4 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde el compuesto epoxídico tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 230 g/equivalente, preferiblemente inferior a 220 g/equivalente, más preferiblemente inferior a 200 g/equivalente. Más preferiblemente, el compuesto epoxídico en la presente memoria tiene un peso epoxídico equivalente promedio comprendido entre 100 y 200 g/equivalente, preferiblemente entre 150 y 200 g/equivalente, más preferiblemente entre 170 y 200 g/equivalente.

El elemento 5 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la resina termoplástica tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 70 °C y 120 °C, preferiblemente entre 80 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 85 °C y 95 °C.

El elemento 6 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la resina termoplástica se seleccionado del grupo que consiste en resinas termoplásticas de poliéter, resinas termoplásticas de polipropileno, resinas termoplásticas de cloruro de polivinilo, resinas termoplásticas de poliéster, resinas termoplásticas de policaprolactona, resinas termoplásticas de poliestireno, resinas termoplásticas de policarbonato, resinas termoplásticas de poliamida, y cualesquiera combinaciones o mezclas de los mismos.

El elemento 7 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la resina termoplástica selecciona del grupo de resinas termoplásticas de polihidroxiéter, que preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en resinas fenoxídicas, resinas de polieterdiamina, resinas de polivinilacetal, en particular resinas de polivinil butiral, y cualesquiera combinaciones o mezclas de los mismos.

El elemento 8 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la resina termoplástica selecciona del grupo de resinas fenoxídicas.

El elemento 9 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la composición termoendurecible comprende un agente de endurecimiento, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste de endurecedores de tipo núcleo-envoltura.

El elemento 10 es la película adhesiva estructural del elemento 9, en donde la composición termoendurecible comprende un agente de endurecimiento en una cantidad comprendida entre 10 y 40% en peso, preferiblemente entre 10 y 30% en peso, más preferiblemente entre 10 y 20% en peso.

El elemento 11 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la composición termoendurecible comprende además un agente de soplado, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en agentes de soplado encapsulados o no encapsulados.

El elemento 12 es la película adhesiva estructural del elemento 11, en donde la composición termoendurecible comprende un agente de soplado en una cantidad comprendida entre 0,5 y 10% en peso, preferiblemente entre 1 y 5% en peso, más preferiblemente entre 1 y 2% en peso.

El elemento 13 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la composición termoendurecible comprende además una carga, preferiblemente en una cantidad inferior a 10% en peso, en donde la carga se selecciona preferiblemente del grupo de cargas inorgánicas que comprende sílice.

El elemento 14 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores, en donde la relación en peso del compuesto epoxídico y la resina termoplástica, y opcionalmente la cantidad de agente de endurecimiento, se seleccionan de forma que proporcionen a la película adhesiva estructural un alargamiento a la rotura de al menos 100%, preferiblemente al menos 200%, más preferiblemente al menos 500%, incluso más preferiblemente al menos 700%, aún más preferiblemente al menos 900%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527.

El elemento 15 es la película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos 11 a 14, en donde la cantidad de agente de soplado se selecciona de forma tal que proporcione a la película adhesiva estructural una tasa de expansión libre tras el curado de entre 10 y 40%, preferiblemente entre 10 y 30%, más preferiblemente entre 15 y 25%, cuando la película adhesiva estructural se somete a una temperatura de curado superior a la temperatura de activación de la reacción de curado, y cuando la tasa de expansión libre se mide como se describe en la sección Métodos de ensayo.

El elemento 16 es un método para fabricar un montaje de piezas metálicas, comprendiendo el método:

a) proporcionar una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde una de la primera y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico;

b) proporcionar una película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos anteriores;

c) adherir la primera y segunda pieza metálica, formado de esta manera una junta metálica; y

d) calentar la junta metálica de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

El elemento 17 es un método para unir piezas metálicas, comprendiendo el método:

a) proporcionar una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico;

b) proporcionar una película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos 1 a 15;

c) pegar la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica a temperaturas inferiores a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, formando de este modo una junta metálica; y

d) calentar la junta metálica a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

El elemento 18 es el método del elemento 17 para la unión de bridas de dobladillo de piezas metálicas, en donde:

- la película adhesiva estructural tiene una primera parte cerca de un primer extremo de la película adhesiva estructural y una segunda parte cerca del segundo extremo opuesto al primer extremo de la película adhesiva estructural;

- la primera pieza metálica comprende un primer panel metálico que tiene una primera parte de cuerpo y una primera parte de brida a lo largo de un margen de la primera parte de cuerpo adyacente a un primer extremo de la primera parte de cuerpo;

- la segunda pieza metálica comprende un segundo panel metálico que tiene una segunda parte de cuerpo y una segunda parte de brida a lo largo de un margen de la segunda parte de cuerpo adyacente a un segundo extremo de la segunda parte de cuerpo;

en donde el método comprende las etapas de:

a) adherir la película adhesiva estructural al primer panel metálico o al segundo panel metálico a una temperatura inferior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, mediante lo cual, después del pegado y el plegamiento, se forma una junta metálica, en donde la película adhesiva estructural se pliega de forma que:

i. la primera parte de la película adhesiva estructural se coloca entre la segunda brida del segundo panel metálico y la primera parte de cuerpo del primer panel metálico, y

ii. la segunda parte de la película adhesiva estructural se coloca entre la primera brida del primer panel metálico y la segunda parte de cuerpo del segundo panel metálico, y

b) calentar la junta metálica a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

El elemento 19 es el método del elemento 18, en donde la película adhesiva estructural se adhiere al segundo panel metálico estando la película adhesiva estructural adherida a la segunda brida del segundo panel metálico y plegada alrededor del segundo extremo del segundo panel metálico de forma que la película adhesiva estructural quede adherida a lados opuestos de la segunda brida del segundo panel metálico.

El elemento 20 es un montaje de piezas metálicas, que comprende:

a) una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde al menos una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico; y

b) una película adhesiva estructural termoendurecida que tiene una primera parte cerca de un primer extremo de dicha película adhesiva estructural y una segunda parte cerca del segundo extremo opuesto al primer extremo de dicha película adhesiva estructural;

mediante el cual se proporciona la película adhesiva estructural termoendurecida entre la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica y adhiere entre si la primera pieza metálica con la segunda pieza metálica, y mediante el cual la película adhesiva estructural termoendurecida se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible como se ha definido en cualquiera de los elementos 1 a 15.

El elemento 21 es el montaje de piezas metálicas del elemento 20, en donde una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel de techo y la otra pieza metálica comprende una estructura de soporte.

El elemento 22 es el montaje de piezas metálicas de acuerdo con cualquiera de los elementos 20 o 21, en donde:

- la primera pieza metálica comprende un primer panel metálico que tiene una primera parte de cuerpo y una primera brida a lo largo de un margen de la primera parte de cuerpo adyacente a un primer extremo de la primera parte de cuerpo;

- la segunda pieza metálica comprende un segundo panel metálico que tiene una segunda parte de cuerpo y una segunda brida a lo largo de un margen de la segunda parte de cuerpo adyacente a un segundo extremo de la segunda parte de cuerpo;

- la segunda brida del segundo panel metálico se extiende por encima de la primera parte de cuerpo del primer panel metálico, con el segundo extremo del segundo panel metálico adyacente a la primera brida del primer panel metálico;

- la primera brida del primer panel metálico está plegada sobre la segunda brida del segundo panel metálico;

- la primera parte de la película adhesiva estructural se coloca entre (y se adhiere a) la segunda brida del segundo panel metálico y la primera parte de cuerpo del primer panel metálico;

- la segunda parte de la película adhesiva estructural se coloca entre (y se adhiere a) la primera brida del primer panel metálico y la segunda parte de cuerpo del segundo panel metálico.

El elemento 23 es la película adhesiva estructural termoendurecida que se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible tal como se ha definido en cualquiera de los elementos 1 a 15, en donde la composición termoendurecible se realiza a una temperatura comprendida entre 140 °C y 200 °C.

El elemento 24 es una película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos 1 a 15, en la forma de una cinta que se ha enrollado para formar un rollo.

El elemento 25 es el uso de una película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos 1 a 15, en la fabricación de un montaje de piezas metálicas.

El elemento 26 es el uso de una película adhesiva estructural de acuerdo con cualquiera de los elementos 1 a 15 para unir piezas metálicas, preferiblemente para unir piezas metálicas por la brida del dobladillo.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos. Estos ejemplos son meramente para fines ilustrativos, y no está previsto que sean limitantes del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Métodos de ensayo

1. Ensayo de tracción de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 (DIN 53 455).

Ensayo de tracción para determinar el alargamiento a la rotura de la película adhesiva estructural no curada.

Preparación de la muestra:

Las películas adhesivas se acondicionan durante 24 h en condiciones normales.

Se cortan tiras de la película adhesiva de 25 mm de anchura x 100 mm de longitud. Los lados izquierdo y derecho se protegen con cinta enmascarante de forma que queda libre para su medida la parte central de 50 mm de longitud. Las áreas enmascaradas permiten el pinzamiento de la muestra en la máquina de tracción.

Ensayo de la muestra:

El ensayo se realiza en una máquina para ensayos de tracción, máquina de ensayo Zwick Z05, cabezal medidor de 200 N, provisto de mandíbulas de pinzamiento neumático. La muestra se sujeta a las mandíbulas de la máquina de tracción, con un hueco de 50 mm, la mandíbula superior en primer lugar, seguido de la inferior. La tira se fija cuidadosamente en posición vertical. La velocidad de ensayo es 300 mm/min. El valor de Audit End se configura para una disminución de la Fmáx de 94%. El alargamiento a la rotura de la muestra se mide a continuación.

2. Resistencia al cizallamiento en solapamiento de acuerdo con la norma DIN EN 1465.

La resistencia al cizallamiento en solapamiento se determina de acuerdo con la norma DIN EN 1465 usando una máquina de ensayo de tracción Zwick Z050 (comercializado por Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania) operando a una velocidad de cruceta de 13 mm/min en tiras de acero galvanizado sumergido en caliente (comercializado por Etalon steel, referencia GC300500AA de Societee Etalon; Francia) que tiene la siguiente dimensión 100 mm X 25 mm X 0,8 mm y revestidas con 3 g/m^2 de Oil (PL 3802-39S comercializado por Fuchs Petrolub AG, Alemania). Para la preparación del ensayo de resistencia al cizallamiento en solapamiento, montar la película de epóxido a ensayar (que tiene un espesor de 0,7 mm) se aplica en un extremo de una primera tira de acero y se cubre mediante una segunda tira de acero que forma una junta con un solapamiento de 10 mm. Las juntas con solapamiento se pinzan entre sí usando dos pinzas de unión, y el montaje de ensayo se coloca en un horno de aire en circulación durante 30 minutos a 180 °C. De este modo, el montaje de ensayo se calienta y se enfría con rampas de 3 °C/minuto. Los montajes de ensayo se acondicionan después durante 24 horas en condiciones ambientales 23 +/-2 °C y 50 +/-%% de humedad relativa antes de realizar el ensayo. Como temperatura de ensayo para medir la resistencia al cizallamiento en solapamiento, la temperatura se varia de -40 °C a temperatura ambiente hasta un máximo de +80 °C, los montajes de ensayo se colocan antes del ensayo en una máquina de ensayo de tracción Zwick en una cámara ambiental

(comercializada por RS Simulatoren, Oberhausen, Alemania) y se mide la resistencia al cizallamiento en solapamiento a -40 °C, temperatura ambiente (23 °C +/- 2 °C) y + 80 °C. Se miden 3 muestras de cada uno de los ejemplos a tres temperaturas de ensayo diferentes, y los resultados se promedian y se notifican en MPa.

3. Resistencia al despegado del adhesivo de acuerdo con la norma DIN EN 1464.

La resistencia al despegado del adhesivo se mide en tiras de acero galvanizado sumergidas en caliente (comercializadas por Etalon steel, referencia GC 300500AA de Societee Etalon; Francia) con la siguiente dimensión 150 mm X 25 mm X 0,8 mm y revestidas con 3 g/m^2 de Oil (PL 3802-39s comercializado por Fuchs Petrolub AG, Alemania) de acuerdo con la norma DIN EN 1464 usando una máquina de ensayo de tracción Zwick Z050 (comercializada por Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania). La velocidad de la cruceta se configura para todas las mediciones a 100 mm/min y la resistencia al despegado del adhesivo se mide a 23 °C +/- 2 °C y una humedad relativa de 50 +/- 5%. Para la preparación del montaje de ensayo, una cinta enmascarante (cinta enmascarante Scotch™ 2610 comercializada por 3M, USA) se aplica a una primera tira de acero. De este modo, se aplica la cinta enmascarante para visualizar el área de unión. El área de unión tiene una dimensión de 100 mm X 25 mm. El material de ensayo a ensayar se aplica a continuación al área de unión marcada y se cubre con una segunda tira de acero que tiene las mismas dimensiones que la primera. A continuación, las dos tiras se presionan manualmente entre sí y después se pinzan conjuntamente con dos pinzas de unión a lo largo de la línea de unión, para mantener el montaje de ensayo en su sitio. Los montajes de ensayo se curan durante 30 minutos a 180 °C en un horno con circulación de aire. De este modo, los montajes de ensayo se calientan y se enfrían usando rampas de 3 °C/minuto. Los montajes de ensayo se acondicionan después durante 24 horas en condiciones ambientales 23 +/-2 °C y 50 +/-5% de humedad relativa antes de realizar el ensayo. Por material de ejemplo, se preparan 3 montajes para medición de la resistencia al despegado del adhesivo, y se promedian los resultados del ensayo. Los resultados del ensayo se notifican en N/25 mm.

4. Ensayo de lavado

Para ilustrar la puerta de un vehículo, se fabrican bridas de dobladillo de tamaño pequeño.

De este modo, se forma una brida de dobladillo usando dos paneles de acero (comercializados por Etalon steel, referencia GC 300500AA de Societé Etalon; Francia) con una dimensión de 200 mm X 200 mm X 1 mm y en una primera etapa se aplica una lámina pelicular de ejemplo con una dimensión de 200 mm X 20 mm X 0,7 mm sobre el borde del primer panel de acero. En una segunda etapa, la parte extendida del borde del primer panel de acero (la longitud de la parte extendida estaba comprendida entre 7-8 mm) se repliega sobre la parte del borde del segundo panel de acero colocando la lámina pelicular de ejemplo directamente sobre los dos paneles de acero. Los montajes de ensayo resultantes se sumergen a continuación durante 15 minutos en una solución acuosa precalentada a 55 °C que comprende limpiador al 3% en peso (comercializado como LKW Reiniger por Chemische Fabrik Dr. Stöcker GmbH; Duisburg; Alemania). Todos los montajes de ensayo se curan después durante 30 minutos a 180 °C en un horno con circulación de aire. De este modo, los montajes de ensayo se calientan y se enfrían usando rampas de 3 °C/minuto. Los montajes de ensayo se acondicionan después durante 24 horas en condiciones ambientales 23 +/-2 °C y 50 +/-5% de humedad relativa antes de realizar el ensayo. Todos los montajes de ensayo se inspeccionan ocularmente a continuación. Los montajes de ensayo que suministran líneas de unión curadas con poros se consideran como SUSPENSO y todos los montajes de ensayo que muestran líneas de unión bien selladas sin burbujas notables se califican como SUPERADO.

5. Tasa de expansión libre de las películas adhesivas estructurales expansibles.

La tasa de expansión libre (en %) de las películas adhesivas estructurales expansibles se determina de acuerdo con la norma EN 2667-3. Los especímenes de ensayo se preparan recortando en primer lugar láminas cuadradas de aleación de aluminio 2024-T3 de acuerdo con la norma EN 2090 con la dimensión 120 mm X 120 mm y un grosor de la lámina de 1 a 2 mm. En la siguiente etapa, las muestras de película adhesiva cuadradas se recortan a la dimensión 100 mm x 100 mm. Los cuadrados adhesivos se adhieren a continuación al centro de láminas de aleación de aluminio. Antes de curar los especímenes de ensayo de precursor no curados, estos se miden con un calibre micrométrico de borde plano con una precisión de 0,01 mm a una temperatura de 4 °C o inferior (la medición se realiza a una temperatura inferior a la ambiental para evitar que la película pegajosa se adhiera a la herramienta de medición del grosor). Los especímenes se curan a continuación durante 30 minutos a 180 °C +/- 3 °C usando un horno de calentamiento de aire en circulación disponible de MPC y se utiliza una rampa de calentamiento de 3 °C/min. Antes de la medición del grosor curado, todos los especímenes de ensayo se almacenan a temperatura ambiente de 23 +/-2 °C y una humedad relativa de 50 +/- 5% hasta que los especímenes curados vuelvan a la temperatura ambiente. La tasa de expansión se calcula a continuación de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\textbf{Tasa de expansión (\%)} = ((\textbf{Grosor}_{\text{curado}} - \textbf{Grosor}_{\text{no curado}}) / \textbf{Grosor}_{\text{no curado}}) \times 100$$

Tabla 1: Listado de materiales

Material	Función	Descripción
Epikote 828	Resina epoxídica	Designación comercial de un producto de reacción en estado líquido entre epiclorhidrina y bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido aproximado de 184 - 190 gramos/equivalente. Comercializado por Momentive.
Epon 828	Resina epoxídica	Designación comercial de un producto de reacción en estado sólido entre epiclorhidrina y bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido aproximado de 185 - 192 gramos/equivalente de acuerdo con la norma ASTM D 1652. Comercializado por Resolution Performance Products.
D.E.R 671	Resina epoxídica	Designación comercial de un producto de reacción en estado sólido entre epiclorhidrina y bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido aproximado de 475 - 550 gramos/equivalente de acuerdo con la norma ASTM D 1652. Comercializado por Dow Chemical Co.
Epilox A50-02	Resina epoxídica	Designación comercial de un producto de reacción en estado sólido producto entre epiclorhidrina y bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido aproximado de 450 - 500 gramos/equivalente de acuerdo con la norma ASTM D 1652. Comercializado por Leuna Harze.
PK-HP 200	Resina termoplástica	Designación comercial de una resina fenoxídica Comercializada por InChem Corporation.
PK-HH	Resina termoplástica	Designación comercial de una resina fenoxídica Comercializada por InChem Corporation.
Epodil 757	Agente flexibilizante y humectante	Designación comercial de un éter de glicidilo de ciclohexano dimetanol. Comercializado por Air Products and Chemicals, Inc.
Paraloid 2650A	Agente de endurecimiento	Designación comercial de un agente de endurecimiento de tipo núcleo-envoltura basado en caucho de butadieno. Comercializado por Rohm and Hass.
Amicure CG1200	Curador primario	Designación comercial de 2-cianoguanidina (dicianodiamida), comercializado por Air Products.
Omicure U52M	Acelerador del curador	Designación comercial de 4,4-metileno bisfenil dimetil urea, comercializado por CVC Speciality Chemicals, EE. UU.
Micropearl F48D	Agente de soplado físico	Designación comercial de una microcápsula termoexpansible producida al encapsular hidrocarburos volátiles con acrílico copolímero. Comercializado por Pierce & Stevens Chemical Corp.
MinSil 20	Sílice fundida	Designación comercial de una sílice fundida comercializada por Minco, Inc., USA
Aerosil R202	Carga de sílice /agente hidrofobizante	Designación comercial de una sílice de pirólisis tratada posteriormente con un polidimetilsiloxano, comercializado por Degussa AG, Alemania.
Eurocell 140	Carga en partículas	Designación comercial de la perlita expandida, comercializado por Europerl, Alemania.
Glasperlen	Separador de partículas spacer	Designación comercial de perlas de vidrio (tamaño de grano promedio 90 µm), comercializado por Kominex Mineralmahlwerk, GmbH.

Ejemplos

Preparación de los ejemplos 1-2 y del ejemplo comparativo C-1

Las composiciones basadas en epóxido de la presente invención se preparan combinando los ingredientes de la lista de materiales de la tabla 1 en un mezclador de alta velocidad (DAC 150 FVZ Speedmixer, de Hauschild Engineering) con agitación a 3000 rpm. En la Tabla 2, todas las concentraciones se proporcionan como % en peso. El ejemplo comparativo C-1 no comprende ninguna resina termoplástica.

En una primera etapa, la resina epoxídica, la resina fenoxídica termoplástica, y el agente de endurecimiento de tipo núcleo-envoltura se mezclan entre sí durante 2 min. La mezcla se introduce a continuación en un horno con circulación de aire a una temperatura de 95 °C durante aproximadamente 1 h. La mezcla caliente se vuelve a agitar durante 2 min a 3000 rpm en el mezclador rápido para garantizar una dispersión completa de los tres ingredientes. A continuación, la temperatura del mezclador se reduce a 60 °C, y los dos curadores (Amnicure CG1200 y Omnicure U52M) junto con el agente de soplado físico y, opcionalmente, el material de carga y/o las perlas de vidrio, se añaden al mezclador, seguido por mezclado durante 2 minutos más al vacío. La mezcla resultante es una pasta de consistencia uniforme. Mediante el uso de un revestidor de cuchilla, la mezcla se reviste en caliente hasta formar una película de 0,4 mm de grosor. La película formada aparece suave y homogénea al enfriarse.

Tabla 2:

Materia prima	% en peso			
	Ejemplo 1	**Ejemplo 2**	**Ejemplo C-1**	**Ejemplo C-2**
Epikote 828	54,5	0	27,1	0
Epon 828	0	54,4	0	0
D.E.R 671	0	36,1	36,1	0
Epilox A50-02	0	0	0	54,5
PK-HP 200	26,0	0	0	26
PK-HH	0	26,0	0	0
Epodil 757	0	4,5	4,5	0
Paraloid 2650A	13,5	13,5	22,6	13,5
Amicure CG1200	3,3	3,2	2,8	3,3
Omicure U52M	1,5	1,5	1,1	1,5
MinSil 20	0		0	0
Aerosil R202	0	5,00	4,5	0
Eurocell 140	0	3,0	0	0
Micropearl F48D	1,3	0,50	1,1	1,3
Glasperlen 90 pm	0	1,0	0	0

Tabla 3: Resultados del ensayo de tracción de acuerdo con la norma DIN 53 455 (alargamiento a la rotura).

	Ejemplo C-1		Ejemplo 2	
	F máx (N)	e- rotura (mm)	F máx (N)	e- rotura (mm)
Espécimen 1	26,7	16,8	1,4	482,8
Espécimen 2	24,7	17,1	1,3	468,1
Espécimen 3	24,5	17,7	1,0	502,6
Espécimen 4	27,1	17,3	1,0	478,1
Promedio	25,8	17,2	1,2	482,9
Desviación estándar	1,3	0,4	0,2	14,5
Elongación en %: 100* ΔL / L	/	(100*17/50) = 34%	/	(100*480/50) = 960%

Como puede observarse de los resultados mostrados en la Tabla 3, la película adhesiva estructural según la presente invención está provista de un alargamiento a la rotura que es mucho mayor que el de una película adhesiva no según la invención. La película adhesiva comparativa C-2 se obtiene en forma de un material muy quebradizo que no es adecuado para el ensayo de tracción como se ha descrito anteriormente.

Tabla 4:

Método de ensayo	Ejemplo 1
Resistencia al cizallamiento en superficie solapada a TA (MPa)	21
Resistencia al cizallamiento en superficie solapada a 80 °C (MPa)	16
Resistencia al cizallamiento en superficie solapada a -40 °C (MPa)	21
Resistencia al despegado a TA (N/25 mm)	150
Resistencia al lavado	Superado

REIVINDICACIONES

1. Una película adhesiva estructural que comprende una composición termoendurecible, que comprende:

   a) de 40 a 60% en peso de un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente;

   b) de 10 a 50% en peso de una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C;

   c) de 2 a 15% en peso de un agente de curado epoxídico; y

   d) opcionalmente, un agente de endurecimiento;

   en donde la relación en peso de dicho compuesto epoxídico y dicha resina termoplástica, y opcionalmente, la cantidad de dicho agente de endurecimiento se seleccionan de forma que proporcionen a dicha película adhesiva estructural un alargamiento a la rotura de al menos 60%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527; y

   en donde la relación en peso entre dicho compuesto epoxídico y dicha resina termoplástica está comprendida entre 0,8 y 4.

2. Una película adhesiva estructural según la reivindicación 1, en donde la composición termoendurecible comprende:

   a) de 50 a 60% en peso, de un compuesto epoxídico que tiene un peso epoxídico equivalente promedio inferior a 250 g/equivalente, preferiblemente menos de 230 g/equivalente, más preferiblemente menos de 220 g/equivalente, incluso más preferiblemente menos de 200 g/equivalente;

   b) de 15 a 30% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso, de una resina termoplástica que tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 °C y 140 °C;

   c) de 2 a 8% en peso, más preferiblemente de 2,5 a 4% en peso, de un agente de curado epoxídico;

   d) opcionalmente, un agente de endurecimiento; y

   en donde la relación en peso de dicho compuesto epoxídico y dicha resina termoplástica está comprendida entre 1 y 3, de forma más preferible entre 1,5 y 2,5.

3. Una película adhesiva estructural según cualquiera de la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto epoxídico tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 700 g/mol, preferiblemente inferior a 500 g/mol, más preferiblemente inferior a 400 g/mol.

4. Una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina termoplástica tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 70 °C y 120 °C, preferiblemente entre 80 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 85 °C y 95 °C.

5. Una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina termoplástica se selecciona del grupo de resinas termoplásticas de polihidroxiéter, que preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en resinas fenoxídicas, resinas de polieterdiamina, resinas de polivinilacetal, en particular resinas de polivinil butiral, y cualesquiera combinaciones o mezclas de los mismos.

6. Una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición termoendurecible comprende un agente de endurecimiento preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en agentes de endurecimiento de tipo núcleo-envoltura, en una cantidad comprendida preferiblemente entre 10 y 40% en peso, más preferiblemente entre 10 y 30% en peso, aún más preferiblemente entre 10 y 20% en peso.

7. Una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición termoendurecible comprende además un agente de soplado, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en agentes de soplado no encapsulado y encapsulado, en una cantidad preferiblemente comprendida entre 0,5 y 10% en peso, más preferiblemente entre 1 y 5% en peso, más preferiblemente entre 1 y 2% en peso.

8. Una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación en peso de dicho compuesto epoxídico y dicha resina termoplástica, y opcionalmente la cantidad de dicho agente de endurecimiento, se seleccionan de forma que proporcionen a dicha película adhesiva estructural un alargamiento a la rotura de al menos 100%, preferiblemente al menos 200%, más

preferiblemente al menos 500%, aún más preferiblemente al menos 700%, todavía aún más preferiblemente al menos 900%, cuando se mide de acuerdo con la norma del ensayo de tracción DIN EN ISO 527.

9. Una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en donde la cantidad de agente de soplado se selecciona de forma tal que proporcione a la película adhesiva estructural una tasa de expansión libre tras el curado de entre 10 y 40%, preferiblemente entre 10 y 30%, más preferiblemente entre 15 y 25%, cuando la película adhesiva estructural se somete a una temperatura de curado superior a la temperatura de activación de la reacción de curado, y cuando dicha tasa de expansión libre se mide como se describe en la sección Métodos de ensayo.

10. Un método para unir piezas metálicas, comprendiendo el método:

a) proporcionar una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde una de la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica comprende un panel metálico;

b) proporcionar una película adhesiva estructural según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

c) pegar dicha primera pieza metálica y la segunda pieza metálica a temperaturas inferiores a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, formando de este modo una junta metálica; y

d) calentar la junta metálica a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

11. Un método según la reivindicación 10 para la unión de bridas de dobladillo de piezas metálicas, en donde:

- la película adhesiva estructural tiene una primera parte cerca de un primer extremo de dicha película adhesiva estructural y una segunda parte cerca del segundo extremo opuesto al primer extremo de dicha película adhesiva estructural;

- la primera pieza metálica comprende un primer panel metálico que tiene una primera parte de cuerpo y una primera parte de brida a lo largo de un margen de dicha primera parte de cuerpo adyacente a un primer extremo de dicha primera parte de cuerpo;

- la segunda pieza metálica comprende un segundo panel metálico que tiene una segunda parte de cuerpo y una segunda parte de brida a lo largo de un margen de dicha segunda parte de cuerpo adyacente a un segundo extremo de dicha segunda parte de cuerpo;

en donde el método comprende las etapas de:

a) adherir la película adhesiva estructural a dicho primer panel metálico o al segundo panel metálico a una temperatura inferior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, mediante lo cual, después del pegado y el plegamiento, se forma una junta metálica, en donde la película adhesiva estructural se pliega de forma que:

i. la primera parte de la película adhesiva estructural se coloca entre la segunda brida del segundo panel metálico y la primera parte de cuerpo del primer panel metálico, y

ii. la segunda parte de la película adhesiva estructural se coloca entre la primera brida del primer panel metálico y la segunda parte de cuerpo del segundo panel metálico, y

b) calentar la junta metálica a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente de curado epoxídico, de forma que se produzca el termoendurecimiento de la composición termoendurecible de la película adhesiva estructural.

12. Un método según la reivindicación 11, en donde la película adhesiva estructural se adhiere al segundo panel metálico estando la película adhesiva estructural adherida a la segunda brida del segundo panel metálico y plegada alrededor del segundo extremo del segundo panel metálico de forma que la película adhesiva estructural quede adherida a lados opuestos de la segunda brida del segundo panel metálico.

13. Un montaje de piezas metálicas, que comprende:

a) una primera pieza metálica y una segunda pieza metálica, en donde al menos una de la primera pieza metálica y las segunda pieza metálica comprende un panel metálico; y

b) una película adhesiva estructural termoendurecida que tiene una primera parte cerca de un primer extremo de dicha película adhesiva estructural y una segunda parte cerca del segundo extremo opuesto al primer extremo de dicha película adhesiva estructural;

mediante el cual se proporciona la película adhesiva estructural termoendurecida entre la primera pieza metálica y la segunda pieza metálica y adhiere entre si la primera pieza metálica con la segunda pieza metálica, y en donde la película adhesiva estructural termoendurecida se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

14. Una película adhesiva estructural termoendurecible que se puede obtener mediante el termoendurecimiento de la composición termoendurecible tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el termoendurecimiento de la composición termoendurecible se realiza a una temperatura comprendida entre 140 °C y 200 °C.

15. Uso de una película adhesiva estructural según cualquiera de los elementos 1 a 9 para unir piezas metálicas, preferiblemente para unir piezas metálicas por la brida del dobladillo.

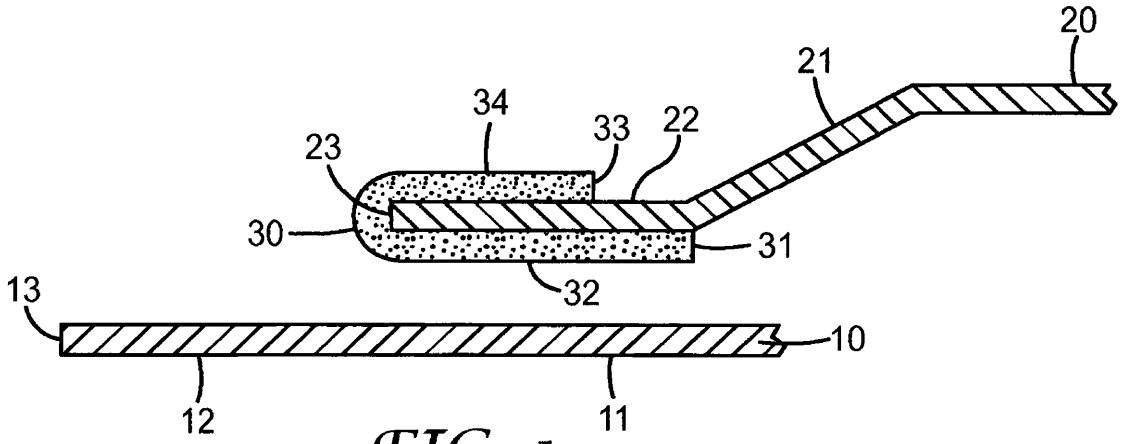
20
21
34
33
22
23
30
31
32
13
10
12
11

FIG. 1

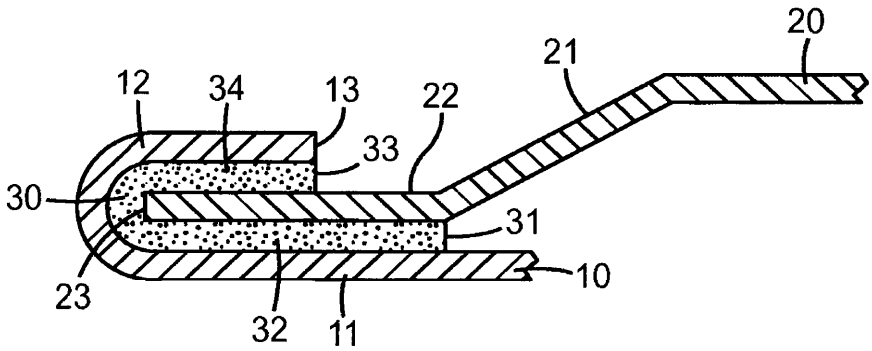
20
21
12
34
13
22
33
30
31
10
23
32
11

FIG. 2