

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI0211001-6 B1**

(22) Data de Depósito: 17/06/2002
(45) Data da Concessão: 26/07/2011
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.:*
B62D 29/00 2006.01
B62D 25/08 2006.01
B62D 21/15 2006.01

(54) Título: **MÉTODO DE FABRICAÇÃO E CONJUNTO ESTRUTURAL PARA AUTOMÓVEIS TENDO MEMBROS ESTRUTURAL E DE REFORÇO COLADOS.**

(30) Prioridade Unionista: 15/06/2001 GB 0114684.4

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc.

(72) Inventor(es): Alfred Larre, Andrew Hogg, Hein Koelman, Peter Cate, Pádraig Joseph Naughton

"MÉTODO DE FABRICAÇÃO E CONJUNTO ESTRUTURAL PARA AUTOMÓVEIS TENDO MEMBROS ESTRUTURAL E DE REFORÇO COLADOS"

- A presente invenção se relaciona a conjuntos para automóveis, em particular a conjuntos estruturais empregados na parte dianteira conhecidos como "suporte dianteiro" ou na extremidade traseira de automóveis, e também a conjuntos de sistemas de pára-choque. A invenção também se relaciona a um conjunto estrutural tendo membros, estrutural e de reforço, colados por adesivo.
- 10 Um sistema de pára-choques de automóvel tipicamente compreende uma viga de pára-choque e uma face de pára-choque. Tipicamente, a viga de pára-choque é parafusada ao chassi do automóvel e a face de pára-choque é conectada aos painéis da carroceria. Uma unidade de absorção de energia tipicamente é disposta entre a face do pára-choque e a viga do pára-choque. A viga de pára-choque é tipicamente feita de material rígido, por exemplo aço ou alumínio, para prover integridade estrutural e uma superfície de reação ao impacto, ainda
- 15 podendo atuar como membro de reforço no sistema de pára-choque. A face de pára-choque é projetada de modo a contatar ou se conectar à unidade de energia de absorção e também deve ter uma aparência agradável, pelo fato de constituir a parte externa do sistema de pára-choque.
- 20 A face de pára-choque tipicamente pode ser feita de, ou compreender, um material plástico moldado. A unidade de absorção de energia (daqui por diante, simplesmente UAE) pode ser feita de metal, por exemplo aço ou alumínio, ou de material plástico. A UAE comprime ou distorce no impacto para absorver energia do impacto. Pára-choques de plástico convencionais podem ser montados, por exemplo, aquecendo pontos de soldagem de modo a soldar o material plástico da UAE à face de pára-choque. Este processo, no entanto, deixa marcas visíveis
- 25 indesejáveis na face do pára-choque. A face de pára-choque pode também ser conectada à UAE por meios mecânicos.

A UAE pode ser conectada à viga de pára-choque ou localizada próxima à viga. Tipicamente, a UAE pode ser conectada à viga por meios mecânicos.

Quando a face de pára-choque e unidade AE, ou UAE e viga de pára-choque são conectadas em pontos localizados, serão produzidos valores elevados de tensão nestes pontos, o que provoca falha no caso de colisão ou permite uma absorção de energia menos eficiente ao longo do comprimento do sistema de pára-choque.

10 O painel dianteiro (PD) (front end carrier) de um automóvel é a parte da carroceria do automóvel que liga as duas laterais da frente do automóvel, sendo alinhada transversalmente de modo a fechar a frente, tipicamente formando o compartimento do motor. O PD é formado com
15 propósito estético e funcional, e tipicamente aloja faróis, sistema de resfriamento, e sistema de trava que prende o capô na condição fechada.

Os PDs convencionalmente são feitos em pelo menos duas partes, membro estrutural e membro de reforço.

20 Usualmente, o membro estrutural, quer no PD ou no sistema de pára-choques, compreende um material plástico, por exemplo, polipropileno, polipropileno ou poliamida reforçado com vidro, conformado na forma desejada. Convencionalmente, a parte plástica do PD ou do sistema
25 de pára-choques é produzida por moldagem usando técnicas conhecidas incluindo moldagem por compressão e moldagem por injeção. No PD, o membro de reforço é empregado para prover resistência ao impacto, assim como prover benefícios estruturais como maior rigidez e durabilidade.

30 O reforço tipicamente é feito de metal, como aço e alumínio, mas pode ser feito de outros materiais que sejam capazes de prover reforço. O membro de reforço é tipicamente acoplado ao membro estrutural por meios mecânicos, por exemplo parafuso e rosca. No entanto,
35 a fixação mecânica provoca concentração de tensão nos pontos de fixação entre o material plástico e o reforço, que pode ocasionar falha mecânica do PD no teste de

durabilidade.

Alternativamente à fixação mecânica em PD's, a moldagem plástica pode ser moldada em volta de e intertravada com reforço, por exemplo provendo furos nos reforços e
5 provendo moldagem plástica *no local*, de modo a prender as duas partes. Este processo, não obstante, é mais caro que a fixação do material plástico e reforço por meios mecânicos e também provê menos flexibilidade de processo. Ademais, o projeto e a efetividade no uso do reforço
10 podem ser comprometidos com o fato de haver múltiplos furos e contar com uma geometria estruturalmente menos efetiva que a necessária para permitir moldagem plástica *no local*.

Adesivos tradicionais não se aderem efetivamente
15 a materiais plásticos usados nos PD's e que podem ser usados em sistemas de pára-choque devido à superfície de baixa energia dos materiais plásticos. Adesivos, até onde se sabe, não foram empregados na fabricação de PD's, sistemas de pára-choque, e similares.

20 Adesivos para uso na colagem de materiais de superfície de baixa energia são conhecidos. Por exemplo, a patente US-A 5.795.657 divulga composições adesivas das quais se diz apresentar excelente aderência com uma variedade de substratos, especialmente polímeros de superfície de
25 baixa energia. O adesivo divulgado neste documento se relaciona a complexos organoborano poliamina e especialmente complexos onde a poliamina é o produto de reação de um material terminado em amina primária de corante e um material tendo pelo menos dois grupos
30 reativos com amina primária com excesso de grupos amina em relação aos grupos reativos com amina primária. Os complexos podem ser usados em sistemas que iniciam a polimerização do monômero acrílico para produzir composições adesivas acrílicas. De tal composição se diz
35 serem úteis para colar substratos poliméricos ou material plástico de superfície de baixa energia. A patente US-A 5.795.657 se refere a complexos organoborano amina usados

em adesivos acrílicos e que podem ser empregados em aplicações estruturais ou semi-estruturais incluindo colagem vidro/metal ou outros tipos de material. Faz-se referência à colagem de plástico com uma gama de tipos de materiais, um deles metal.

A patente US-A-5.691.065 se refere a complexos organoborano amina e adesivos acrílicos que incorporam sistemas iniciadores com base em tais complexos. Os adesivos são especialmente úteis para colar substratos de superfície de baixa energia, tal como polietileno, polipropileno, e politetrafluor-etileno. Neste documento, os exemplos 14 a 118 provêm dados de aderência a um substrato de polietileno ou substrato politetrafluor-etileno. Os exemplos 121 a 125 adicionalmente incluem referência a aderência de um substrato de polipropileno colado a um substrato do mesmo material.

Estes documentos de técnica anterior não contemplam o uso de adesivos para colar componentes de reforço a um material plástico moldado em aplicações para automóveis, nas quais deve ser atendida uma combinação de critérios práticos e técnicos. Em particular, não se indica nestes documentos que adesivos podem ser empregados em PD's ou sistemas de pára-choques que, pela natureza de uso, são expostos a impactos e a altos valores de tensão.

Em vista do uso difundido de automóveis, questões de segurança, tal como uma maior resistência a colisões, durabilidade, e rigidez do PD e robustez resistência ao calor, inércia química, e recuperação em impactos a baixa velocidade de sistemas de pára-choque, junto com custo e flexibilidade de fabricação, são críticos no projeto e na fabricação de automóveis.

A técnica conhecida de fixação mecânica do membro de reforço no membro estrutural de plástico apresenta problema com respeito às limitações estruturais, e à concentração de tensão, enquanto a formação de componentes, por exemplo PD e sistema de pára-choques, moldando o material plástico no local, por exemplo

empregando furos no membro de reforço, é caro e inflexível, o que pode limitar opções de projeto e aumentar os custos de produção. Produzir os componentes para uso em PD's e pára-choques por moldagem no local em torno do reforço, também requer que a ferramenta de moldagem tenha forma complementar ao componente de reforço, de modo que quaisquer mudanças no desenho do componente de reforço requer modificações na ferramenta de moldagem, daí introduzindo custo e uma complicação adicional. Por conseguinte, permanece a necessidade de melhorar a combinação ótima de segurança, custo, e flexibilidade de fabricação.

Encontramos um método no qual o membro de reforço pode ser ligado ao membro estrutural plástico em conjuntos para automóveis, por exemplo PD's e sistemas de pára-choque, que reduza ou elimine os problemas associados aos métodos existentes. Empregando certos tipos de adesivos que são capazes de colar a superfícies de baixa energia, tal como materiais plásticos usados em PD's e sistemas de pára-choques, a necessidade de ligar por fixação mecânica ou de formar no local o material plástico em torno de um componente de reforço pode ser reduzida ou mesmo evitada. Por conseguinte, um primeiro aspecto da invenção provê um método para produzir um conjunto para automóveis compreendendo um membro estrutural feito de plástico moldado tendo uma superfície de baixa energia e um membro de reforço ligado ao membro estrutural, os membros tendo superfícies complementares, que compreende aplicar um adesivo à superfície complementar do membro estrutural e/ou membro de reforço, contatar as superfícies complementares dos membros de reforço e estrutural e permitir que o adesivo seja aplicado de modo a colar o membro estrutural no membro de reforço, onde o adesivo é capaz de colar o plástico de superfície de baixa energia.

Por plástico de superfície de baixa energia entende-se um plástico tendo uma energia superficial menor que 45 mJ/m^2

incluindo por meio de exemplo polipropileno e poliamida. Se desejado, a superfície do membro estrutural e/ou membro de reforço pode ser tratada ou lhe ser aplicada primer para aumentar aderência antes da aplicação do adesivo. Adequadamente, o membro estrutural não sofre tratamento nem lhe é aplicado primer e o adesivo é aplicado diretamente à superfície do membro estrutural. Em um segundo aspecto, a invenção provê o uso de um adesivo capaz de colar o substrato de superfície de baixa energia na fabricação de um conjunto para automóveis que compreende um membro estrutural compreendendo plástico moldado tendo uma superfície de baixa energia e um membro de reforço, para colar os citados membros, moldado e de reforço.

Em um terceiro aspecto, a invenção provê um conjunto para automóveis compreendendo um membro estrutural feito de material plástico moldado tendo uma superfície de baixa energia e um membro de reforço ligado ao membro estrutural, o membro estrutural e o membro de reforço tendo superfícies complementares e sendo colados por um adesivo, capaz de colar o substrato de superfície de baixa energia em pelo menos parte de uma ou ambas superfícies complementares.

A presente invenção pode ser aplicada a conjuntos para automóveis, nos quais um material deve ser colado a um material de superfície de baixa energia, por exemplo sistemas dianteiros e traseiros, e sistemas de pára-choques.

Vantajosamente, a presente invenção permite que o membro estrutural e o membro de reforço sejam ligados depois de o membro estrutural ter sido produzido, assim evitando problemas dos processos conhecidos, nos quais o membro estrutural é formado no local. Assim, o risco de ter que alterar as ferramentas para produzir o membro estrutural se for alterado o projeto do membro de reforço é reduzido. Adicionalmente, o projeto e portanto a efetividade estrutural do membro de reforço não será

- comprometida por limitações de geometria, forma, ou dimensões do membro de reforço impostas pelo ferramental. A invenção, por conseguinte, provê vantagens com respeito à flexibilidade de processo, projeto do conjunto, e
- 5 custo. Em adição, reforços de projeto mais complexo podem ser empregados para prover um nível mais elevado de reforço por unidade de peso de reforço. Este arranjo provê benefícios com respeito à flexibilidade de projeto, peso reduzido, e com as conseqüentes vantagens.
- 10 Em uma configuração preferida, o membro estrutural e o membro de reforço têm formas complementares, pelo menos em parte, e são colados um ao outro através da aplicação de adesivo em quer uma ou ambas partes complementares dos membros, de modo a colar as duas partes uma a outra ao
- 15 longo de uma área significativamente maior que a área associada à união das partes por fixação mecânica. Vantajosamente, colar o membro estrutural e o membro de reforço desta maneira reduz a concentração de tensão da união entre os dois membros. Preferivelmente, o membro
- 20 estrutural e o membro de reforço são colados por um contínuo de adesivo ao longo de superfícies complementares nos dois membros para reduzir concentração de tensão em um ponto particular, quando uma carga é aplicada ao conjunto.
- 25 O conjunto para automóveis, por exemplo, PD e sistema de pára-choque, é adequadamente fabricado empregando técnicas conhecidas para produzir o membro estrutural através de, por exemplo, moldagem por compressão ou moldagem por injeção.
- 30 Adequadamente, o membro estrutural compreende um plástico moldado. O material plástico preferivelmente compreende um homopolímero por exemplo uma poliolefina, uma poliamida, um óxido de polifenileno, e poliestireno, ou um copolímero, por exemplo, tereftalato de polialquileno,
- 35 tendo uma baixa energia de superfície.
- Materiais plásticos preferidos incluem polipropileno, poliamida, ligas de poliamida, polímeros de óxido de

polifenileno, ligas de óxido de polifenileno, polímeros de poliestireno, ligas de poliestireno, polímeros de tereftalato de polibutileno e ligas de tereftalato de polibutileno. Os materiais plásticos podem conter fibras,
5 por exemplo fibras de vidro curtas ou longas, fibras naturais curtas ou longas.

Materiais plásticos especialmente preferidos incluem polipropileno carregado com fibras de vidro curtas, polipropileno carregado com fibras de vidro longas,
10 poliamida carregado com vidro e ligas de poliamida carregada com vidro. Materiais plásticos que são especialmente preferidos para uso em sistemas de pára-choques como UAE incluem: polipropileno sem carga; polipropileno carregado com talco; polipropileno
15 carregado com minerais.

O membro de reforço pode ser adequadamente feito de metal, por exemplo, aço, zinco, e alumínio, mas também pode ser feito de outros materiais capazes de prover reforço. O membro de reforço pode ser revestido com
20 materiais que tipicamente são empregados na fabricação de automóveis, por exemplo, materiais anticorrosivos e primers para revestimento adicional, tal como tinta.

Em uma configuração especialmente preferida da presente invenção, no qual o conjunto é um PD, o membro estrutural
25 é feito de polipropileno carregado com vidro e/ou poliamida carregada com vidro e o membro de reforço é feito de aço ou alumínio. Em uma configuração adicionalmente preferida, o conjunto é um sistema de pára-choque e o membro estrutural é feito de
30 polipropileno e o membro de reforço é feito de aço, alumínio, ou polipropileno.

Em um sistema de pára-choque, a UAE é adequadamente disposta entre a face do pára-choque e a viga do pára-choque. A UAE preferivelmente tem uma seção transversal
35 em forma de "C". A extremidade aberta da UAE em forma de "C" pode ser conectada à viga e o lado oposto do "C" conectado à face ou vice-versa por meio de adesivo.

Quando a UAE é conectada à viga por meio de adesivo, a UAE é o membro estrutural e a viga o meio de reforço. Quando a UAE é conectada à face por meio de adesivo, a face e UAE, para este propósito, são ambos membros,
5 estrutural e de reforço.

O membro estrutural e o membro de reforço podem ser providos com contornos ou canais complementares com a superfície do outro membro, de modo a prover maior contato e alinhamento entre os membros estrutural e
10 de reforço. Conformando os membros adequadamente aumenta resistência à tensão à medida que a aderência entre os membros possa ser suplementada por contato físico dependendo da direção em que a tensão é aplicada.

O adesivo empregado na presente invenção deve ser capaz
15 de se colar a um substrato de superfície de baixa energia e atuar em colar um segundo substrato ao substrato de superfície de baixa energia e preferivelmente ser uma composição polimerizável.

Em um método preferido, o membro estrutural e o membro de
20 reforço são colados um ao outro através de uma composição polimerizável, contatando os componentes do adesivo em condições para iniciar polimerização do adesivo, aplicando o adesivo à superfície complementar do membro estrutural e/ou membro de reforço, contatando as
25 superfícies complementares do membro de reforço e membro estrutural e curando o adesivo de modo a colar os citados membros. O início da polimerização do adesivo pode ser executado antes ou depois de aplicar o adesivo a um ou a ambos membros ou mesmo durante aplicação ou como
30 resultado da aplicação do adesivo a um ou ambos membros.

Em uma configuração preferida, o adesivo compreende uma composição polimerizável compreendendo um complexo organoborano/amina e um ou mais de monômeros, oligômeros, ou polímeros tendo insaturação poliolefínica capaz de
35 polimerizar por polimerização por radical livre. Opcionalmente, o adesivo pode adicionalmente compreender um composto que faz o citado complexo dissociar de modo a

liberar o borano para iniciar polimerização de um ou mais monômeros, oligômeros, ou polímeros tendo insaturação olefínica. Onde um composto que faz o complexo dissociar é empregado, sendo o mesmo mantido separado do complexo até a iniciação da polimerização ser desejada. A composição polimerizável que contém o agente dissociador pode ser curado a qualquer temperatura desejada, quer próxima da temperatura ambiente na própria, ou abaixo da temperatura ambiente.

Uma configuração especialmente preferida da presente invenção provê um conjunto para automóveis compreendendo um membro estrutural feito de polipropileno carregado de vidro moldado e/ou poliamida carregada de vidro tendo uma energia de superfície menor que 45 mJ/m^2 e um membro de reforço feito de aço, zinco, e/ou alumínio ligado ao membro estrutural, o membro estrutural e o membro de reforço tendo superfícies complementares, e sendo ligados por meio de adesivo capaz de se colar a um substrato tendo energia de superfície menor que 45 mJ/m^2 , e sendo disposto entre pelo menos parte das superfícies complementares de modo a colá-los, o adesivo derivado de composição polimerizável compreende:

- i - um composto organoborano/amina;
- ii - um ou mais monômeros, oligômeros, ou polímeros tendo insaturação olefínica capaz de polimerizar por polimerização de radical livre; e, opcionalmente
- iii - um composto que faz o citado complexo dissociar de modo a liberar o borano para iniciar polimerização de um ou mais monômeros, oligômeros, ou polímeros tendo insaturação olefínica.

Aspectos adicionais especialmente preferidos da presente invenção são um método de produzir o conjunto para automóveis a que se faz referência no parágrafo anterior e uso do adesivo descrito naquele parágrafo para produzir o conjunto descrito no mesmo.

Composições adesivas e polimerizáveis descritas no pedido de patente internacional PCT/US00/33806 são especialmente

preferidas para uso na presente invenção para colar membro estrutural e membro de reforço.

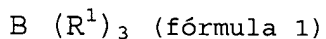
As aminas usadas para formar complexo do composto organoborano podem ser qualquer amina que torna complexo
5 o organoborano e que pode deixar de ser complexo quando exposto a um agente descomplexante. Aminas preferidas incluem grupos aminas primárias ou secundárias, ou amônia como descrito na patente U.S. Nº 5.539.070 de Zarov na coluna 5, linhas 41 a 53, incorporada nesta por
10 referência, na patente U.S. Nº 5.106.928 de Skoutchi na coluna 2, linhas 29 a 58, incorporada nesta por referência, e a patente U.S. Nº 5.686.544 de Pocius coluna 7 linha 29 a coluna 10 linha 36, incorporada nesta por referência; montanolamina, dialquil diaminas
15 secundárias ou polioxialquilenopoliaminas; e produtos de reação terminados em amina de diaminas e compostos tendo dois ou mais grupos reativos com aminas como descritos na patente U.S. Nº 5.883.208 na coluna 7 linha 30 à coluna 8 linha 56 incorporada nesta por referência. Com respeito
20 aos produtos de reação descritos por Deviny, as diaminas primárias preferidas incluem: alquil diaminas primárias; aril diaminas primárias; alquilaril diaminas primárias; e polioxialquileno diaminas; e compostos reativos com aminas incluem compostos que contenham dois ou mais
25 grupos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, haletos de ácido carboxílicos, aldeídos, epóxidos, álcoois e grupos acrilato. As aminas preferidas incluem: n-octilamina; 1-6-diaminohexano(1,6-hexano diamina); dietilamina; dibutil amina; dietileno triamina,
30 dipropileno diamina, 1,3-propileno diamina(1,3-propano diamina); 1,2-propileno diamina; 1,2-etano diamina, 1,5-pentano diamina; 1,12-dodecanodiamina; 2-metil-1,5-pentano diamina; 3-metil-1,5-pentano diamina, trietileno tetramina; dietileno triamina. As polioxialquileno
35 poliaminas incluem: trietileno tetramina; dietileno triamina. As polioxialquileno poliaminas preferidas incluem: polietilenooxido diamina; polipropilenooxido

diamina; trietileno glicol propileno diamina; politetrametilenooxido diamina; e polietilenooxido copolipropilenooxido diamina.

Em particular, a amina no complexo organoborano/amina é
 5 adequadamente selecionada do grupo de aminas tendo componente estrutural amidina; heterociclos alifáticos tendo pelo menos um nitrogênio no anel heterocíclico onde o composto heterocíclico pode também conter um ou mais átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio, átomos de enxofre, ou ligações duplas no heterociclo; aminas
 10 primárias que em adição têm um ou mais grupos que aceitam ligações de hidrogênio, onde há pelo menos dois átomos de carbono, preferivelmente pelo menos três átomos de carbono, entre a amina primária e o grupo que aceita
 15 ligação de hidrogênio, de modo que devido às interações inter- ou intra- moleculares no complexo, a frequência da ligação B-N é aumentada; e iminas conjugadas.

Os grupos que aceitam ligação de hidrogênio preferidos incluem: aminas primárias, aminas secundárias, aminas
 20 terciárias, éteres, halogênios, poliéteres ou poliaminas. Heterociclo usado aqui se refere a um composto tendo um ou mais anéis cíclicos alifáticos, dos quais um dos anéis contém nitrogênio. As amidinas ou iminas conjugadas podem ser de cadeia reta ou ramificada, ou cíclica.

25 Desejavelmente, o organoborano usado no complexo é um trialquil borano ou um alquil cicloalquil borano. Preferivelmente este borano corresponde à fórmula 1:

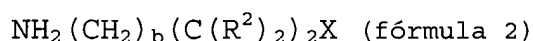


onde B representa boro; R^1 é separadamente em cada
 30 ocorrência um alquila C_{1-10} , um cicloalquila C_{3-10} , ou dois ou mais R^1 podem combinar para formar um anel cicloalifático.

Preferivelmente, R^1 é um alquila C_{1-4} , mais preferivelmente um alquila C_{2-4} , e o mais preferível
 35 um alquila C_{3-4} . Entre organoboranos preferidos se encontram trietil borano, tri-isopropil borano, e tri-n-butylborano.

Em uma configuração preferida, a parte amina do complexo compreende um composto tendo uma amina primária e um ou mais grupos que aceitam ligação de hidrogênio, onde há pelo menos dois átomos de carbono, preferivelmente pelo menos cerca de três, entre a amina primária e os grupos que aceitam ligação de hidrogênio.

Preferivelmente, a amina corresponde à fórmula 2:



onde R^2 separadamente em cada ocorrência é hidrogênio ou alquila C_{1-10} ou cicloalquila C_{3-10} ; X uma parcela que aceita ligação de hidrogênio; "a" um número inteiro de 1 a 10, e "b" separadamente em cada ocorrência um número inteiro de 0 a 1, e a soma de "a" e "b" assumindo um valor entre 2 e 10.

Preferivelmente, R^2 é hidrogênio ou metila.

Preferivelmente X separadamente em cada ocorrência é uma parcela que aceita hidrogênio e quando a parcela que aceita hidrogênio for amina, preferivelmente será uma amina terciária ou secundária. Mais preferivelmente, X separadamente em cada ocorrência é $-\text{N}(\text{R}^8)_e$ ou $-\text{OR}^{10}$, ou um halogênio onde R^8 separadamente em cada ocorrência é alquila C_{1-10} , cicloalquila C_{3-10} ou $-(\text{C}(\text{R}^2)_2)_d\text{-W}$; R^{10} separadamente em cada ocorrência é alquila C_{1-10} , C_{3-10} cicloalquila, ou $-(\text{C}(\text{R}^2)_2)_d\text{-W}$; "e" é 0, 1, 2.

Mais preferivelmente X é $-\text{N}(\text{R}^8)_e$ ou $-\text{OR}^{10}$.

Preferivelmente, R^8 e R^{10} são alquila C_{1-4} ou $-(\text{C}(\text{R}^1)_2)_d\text{-W}$, mais preferivelmente alquila C_{1-4} , e o mais preferível metila. W separadamente em cada ocorrência é hidrogênio ou alquila C_{1-10} ou X, e mais preferivelmente hidrogênio ou alquila C_{1-4} .

Preferivelmente, "a" é cerca de 1 ou maior e mais preferivelmente 2 ou maior. Preferivelmente, "a" é cerca de 6 ou menor e mais preferivelmente cerca de 4 ou menor. Preferivelmente, "b" é cerca de 1. Preferivelmente, a soma de "a" e "b" é um número inteiro de cerca de 6 ou menor e mais preferivelmente 4 ou menor. Preferivelmente "d" separadamente em cada ocorrência é um número inteiro

de 1 a 4, mais preferivelmente de 2 a 4, e o mais preferível de 2 a 3.

Entre as aminas preferidas correspondentes à fórmula 2 se encontram: dimetilaminopropil amina; metoxipropil amina; dimetilaminoetil amina; dimetilaminobutil amina, metoxibutil amina; metoxietil amina; etoxipropilamina; propoxipropilamina; éteres polialquilenos terminados em amina; (tal como, éter terminado em amina de trimetilolpropano tris (poli (propilenoglicol)), aminopropilmorfolina; isoforonadiamina; aminopropilpropanodiamina.

Em uma outra configuração, amina pode ser heterociclo alifática tendo pelo menos um nitrogênio no heterociclo. O composto heterocíclico pode também conter um ou mais nitrogênio, oxigênio, ou enxofre, ou ligações duplas. Adicionalmente, o heterociclo pode compreender múltiplos anéis onde pelo menos um dos anéis tem nitrogênio. Compostos preferidos deste tipo incluem: morfolina; piperidina; pirolidina; piperazina; 1,3,3 trimetil 6-azabicyclo (3,2,1) octano; triazolidina; homopiperazina, aziridina; 1,4-diazabicyclo (2.2.2) octano (DABCO); 1-amino-4-metilpiperazina; e 3-pirrolina.

Em ainda uma outra configuração, a amina adequadamente complexada com organoborano é uma amidina. Qualquer composto com estrutura amidina onde a amidina tem uma energia de ligação suficiente como já descrito nesta com organoborano pode ser usado. Entre as amidinas preferidas se encontram: 1,8 diazabicyclo (5,4) undec-7-ene,; tetrahidropirimidina; 2-metil-2-imizadolina; e 1,1,3,3-tetrametilguanidina.

Em uma configuração adicional, a amina que se torna complexa com organoborano é adequadamente uma imina conjugada. Qualquer composto com estrutura de imina conjugada, onde a imina tem uma energia de ligação suficiente com o organoborano descrito no pedido de patente internacional PCT/US00/33806, pode ser usado. A imina conjugada pode ser uma imina de cadeia reta ou

ramificada ou uma imina cíclica. Entre as iminas conjugadas preferidas se encontram: 4-dimetil aminopiridina; 2,3 bis (dimetilamino) ciclopropenoimina; 3-(dimetilamina) acroleinimina; 3-(dimetilamino) metacroleinimina.

Preferivelmente, a razão molar composto amina: composto organoborano é 1,0:1,0 a 3,0:1,0. Usar uma razão menor que cerca de 1,0:1,0 pode ocasionar problemas com polimerização, estabilidade do complexo, e aderência.

10 Uma razão maior que cerca de 3,0:1,0 poderá ser usada, embora não traga nenhuma vantagem adicional. Amina em excesso pode impactar negativamente a estabilidade do adesivo ou das composições poliméricas. Preferivelmente, a razão molar composto amina:composto organoborano é

15 2,0:1,0 a 1,0:1,0.

O complexo organoborano amina pode ser prontamente preparado usando técnicas conhecidas, como aquelas descritas no pedido internacional PCT/US00/33806.

Preferivelmente, o material polimerizável compreende

20 compostos com base acrilato e/ou metacrilato. Compostos acrilato e metacrilato especialmente preferidos incluem: metilmetacrilato; butilmetacrilato; etilhexilmetacrilato; isobornilmetacrilato; tetrahidrofurfuril metacrilato; e ciclohexilmetilmetacrilato.

25 A composição polimerizável pode adicionalmente compreender uma quantidade efetiva de um composto reativo com imina de modo a liberar organoborano de modo a iniciar polimerização (agente dissociador). Compostos de amina reativos desejáveis são aqueles materiais que podem

30 prontamente formar produtos de reação com aminas à temperatura ambiente, ou abaixo dela, para prover uma composição que possa ser geralmente usada e curada facilmente em condições ambiente. Classes gerais destes compostos incluem: ácidos; aldeídos; isocianatos;

35 cloretos ácidos; cloretos de sulfonila; misturas destes e similares. Compostos reativos de amina preferidos são ácidos, especialmente ácidos de Bronsted e Lewis, e

os descritos em US-A 5718977, e mais desejavelmente ácidos acrílicos e ácidos metacrílicos.

Na composição polimerizável, adequadamente pelo menos 20% em peso, preferivelmente pelo menos 30% em peso, e
5 especialmente pelo menos 40% em peso da composição compreende o componente polimerizável. Independentemente, o componente polimerizável está adequadamente presente em um nível que não exceda 95%, preferivelmente não exceda, 90%, e especialmente não exceda, 85% em peso da
10 composição.

Adequadamente, o complexo organoborano/amina se encontra presente em um nível de pelo menos 0,2%, preferivelmente pelo menos 1%, e mais preferivelmente 2% em peso da composição. Independentemente, o complexo se encontra
15 adequadamente presente em um nível que não exceda 8%, preferivelmente não exceda 6%, e especialmente não exceda 4% em peso da composição.

Se presente, o composto dissociador se encontra presente em nível de pelo menos 1%, preferivelmente pelo menos
20 1,5%, e mais preferivelmente pelo menos 2% em peso da composição. Independentemente, o complexo dissociador se encontra adequadamente presente em um nível que não exceda 8%, preferivelmente não exceda 6%, e especialmente não exceda 4% em peso da composição.

25 O adesivo a ser empregado na presente invenção adequadamente é capaz de realizar colagem entre um membro estrutural de polipropileno carregado com vidro 30% e o membro de reforço, sem que o membro estrutural seja submetido a qualquer tratamento de superfície quando
30 testado de acordo com procedimento ASTM D1002. Preferivelmente, o adesivo realiza colagem, quando testado neste regime, incluindo adicionalmente que é submetido a ciclagem térmica e a um grau elevado de umidade. A ciclagem térmica neste contexto adequadamente
35 varia em uma faixa de -40° a mais que 120°C. O nível de umidade varia de seco a totalmente saturado.

O adesivo pode ser usado como estabelecido no pedido

internacional PCT/US00/33806. Opcionalmente, podem ser incluídos componentes adicionais, tal como aditivos, na composição. Aditivos adequados incluem aqueles estabelecidos no pedido internacional PCT/US00/33806.

- 5 O conjunto adequadamente é capaz de suportar exposição ao calor a uma temperatura de 100°C e adequadamente até 120°C ou mais. Adicionalmente, o conjunto desejavelmente deve ser também capaz de suportar cargas aplicadas na produção e também impostas durante uso, por exemplo
- 10 ao bater o capô, aplicar carga à trava do capô, e vibração e fadiga durante uso devido ao deslocamento sobre a superfície do piso. A quantidade e a posição de adesivo são adequadamente selecionadas com respeito ao projeto e à estrutura do automóvel em questão.
- 15 Fabricando o conjunto, a composição adesiva é substancialmente aplicada a um ou ambos membros naquelas áreas que devem ser unidas. O adesivo é adequadamente curado à temperatura ambiente e a cura preferivelmente é iniciada antes de os membros serem colocados em
- 20 contato. Os membros são então adequadamente colocados em contato, enquanto o adesivo permanece capaz de colar ambos membros, por exemplo à medida que o adesivo se torna pegajoso. Se desejado, os membros podem ser mantidos no lugar por meios mecânicos, por exemplo, por
- 25 meio de fixadores mecânicos ou cliques temporários. As superfícies são adequadamente limpas e devem estar substancialmente livres de materiais estranhos, por exemplo gordura, óleo, e água. As superfícies complementares podem se aderir uma a outra relativamente
- 30 rapidamente, de modo a permitir que o conjunto colado seja manuseado, por exemplo na linha de montagem. O adesivo adequadamente continua a cura para prover máxima resistência, o que leva algumas horas.
- As condições de processo empregadas para colar o membro
- 35 estrutural com o membro de reforço variam de acordo com o adesivo específico empregado.
- Por meio de ilustração, um adesivo compreendendo metil

metacrilato como componente polimerizável e um complexo organoborano/amina, como descrito nesta, pode ser aplicado a um membro estrutural compreendendo polipropileno não pré-tratado, misturado com componente

5 de cura e deixado por um período de 1 a 10 minutos, antes de serem colocados em contato o membro de reforço de aço e o membro estrutural. O adesivo adequadamente cola os dois membros suficientemente dentro de 10 a 30 minutos depois de a cura ter sido iniciada para permitir o

10 manuseio do conjunto. Subseqüentemente, o adesivo continua a curar para prover máxima resistência de colagem depois de 10 a 30 horas. O processo é adequadamente executado à temperatura ambiente.

Conforme desejado, uma fixação mecânica pode ser

15 empregada em adição à colagem de adesivo para fixar o membro estrutural ao membro de reforço.

A presente invenção será descrita com referência às figuras em ligo, nas quais:

A figura 1 mostra uma vista em perspectiva de um membro

20 estrutural e de um membro de reforço antes da montagem;

A figura 2 mostra uma vista em perspectiva de um conjunto automotivo colado;

A figura 3 mostra uma seção transversal do conjunto da figura 2;

25 A figura 4 mostra uma seção transversal de um projeto alternativo do conjunto em relação àquele da figura 3;

as figuras 5 a 8 mostram vistas em seção transversal de diferentes exemplos de sistemas de pára-choque de acordo com a presente invenção;

30 As figuras 9 a 11 mostram sistemas de pára-choque, nos quais a face do pára-choque e a viga do pára-choque são conectadas através de um componente de ligação;

Na figura 1, um membro estrutural (1) e um membro de reforço (2) são mostrados antes de colados, de acordo com

35 a presente invenção. A figura 2 mostra os membros (1) e (2) colados depois da montagem.

O membro estrutural (1) é feito de um material plástico

moldado tendo uma superfície de baixa energia e sendo feito adequadamente de polipropileno ou poliamida e tipicamente é produzido por moldagem de compressão ou moldagem de injeção. O membro de reforço (2) tipicamente
5 é feito de aço ou alumínio.

O membro estrutural (1) e o membro de reforço (2) são conformados como desejado de acordo com o projeto do automóvel e são providos com superfícies complementares (3) e (4) de modo que os membros (1) e (2) se ajustem de
10 modo justo e a invenção permite que os membros (1) e (2) sejam montados depois de produzidos.

O adesivo é aplicado à parte de ou a toda superfície complementar (3) e/ou (4), e o membro de reforço (2) e o membro estrutural (1) são contatados através do
15 movimento relativo um em direção ao outro, na direção A, fazendo que as superfícies complementares (3) e (4) se contatem. O adesivo é curado para prover um conjunto colado, de acordo com a presente invenção, uma parte da qual mostrado na figura 2.

A figura 2 indica um plano B-B, através do qual uma ilustração em corte transversal é mostrada na figura 3. Na figura 3, o membro de reforço (2) inclui um canal raso (5), cuja parte interna define a superfície complementar (4), na qual a superfície complementar (3) do membro
25 estrutural (1) é posicionada durante fabricação do conjunto. O adesivo é colocado em pelo menos parte da superfície complementar (3) e/ou (4) antes de montar e colar os membros (1) e (2), um no outro.

O membro estrutural (1) também é provido com canais laterais (6) e (7) e o membro de reforço (2) é provido de
30 lábios (8) e (9) que se engatam com os canais laterais (6) e (7) de maneira complementar. As superfícies dos canais (6) e (7) e lábios (8) e (9) podem ser colados através de um adesivo entre as respectivas superfícies.

Alternativamente, estas superfícies não precisam ser coladas, mas em qualquer caso deve ser provido um contato
35 físico entre as respectivas partes do membro estrutural

(1) e membro de reforço (2) para aumentar resistência ao impacto na direção C, a partir da parte dianteira do automóvel e prover melhor alinhamento entre os membros (1) e (2) na montagem.

5 A figura 4 mostra uma seção transversal de um conjunto de acordo com a presente invenção de um projeto diferente daquele mostrado na figura 3. O membro estrutural (1) e o membro de reforço (2) são alinhados e se aderem ao longo de superfícies complementares (3) e (4). Um contato
10 físico dos membros (1) e (2) ao longo de lábios (10) e (11) e (12) e (13), respectivamente provê uma maior resistência ao impacto.

As figuras 5 a 8 mostram um membro estrutural (14) de diferente projeto em cada caso colado a um membro de
15 reforço (15) por meio de um adesivo (16) capaz de se colar a um material plástico tendo baixa energia de superfície. O membro estrutural 14 é feito de material plástico tendo uma superfície de baixa energia, e adequadamente é feito de polipropileno ou poliamida.

20 Na figura 5 o membro estrutural (14) é uma UAE geralmente em forma de C e na figura 7 o membro estrutural (14) é moldado por sopro, e na figura 8 é moldado por injeção.

O membro de reforço (15) é tipicamente feito de aço ou aço e alumínio e pode ser feito de material plástico.

25 Na figura 6 o membro de reforço (15) também é chamado de membro fechado que significa que o membro (15) é disposto transversalmente em relação às extremidades abertas do membro em forma de C (14) formando uma seção transversal em forma de caixa.

30 O membro estrutural (14) pode ter lábios (17) como mostrado nas figuras 5 e 8, e o adesivo (16) pode ser aplicado aos lábios (17) ou ao membro de reforço (15) na posição requerida. O adesivo (16) é preferivelmente aplicado quer a um ou a ambos membro estrutural (14) e
35 membro de reforço (15) em todos os pontos de contato. Alternativamente, o membro de reforço (15) pode ter lábios (18) aos quais o adesivo (16) é aplicado e que

estão em contato com o membro estrutural (14) como mostrado na figura 6 ou 7, nem o membro de reforço 15 e nem o membro estrutural (14) precisam ter lábios.

As figuras 9 e 11 mostram um membro estrutural (14) conectado a um membro de reforço (15) por meio de adesivo (16) que preferivelmente é empregado ao longo do comprimento dos membros (14) e (15). Na figura 9, o membro estrutural (14) é uma UAE que é feita de polipropileno. A face de pára-choque (19) é separada do membro (14) e conectada por meios convencionais a uma outra parte do veículo (não mostrado).

Nas figuras 10 e 11, a face de pára-choque é o membro estrutural (14). A UAE em forma de C é o membro de reforço (15) que é feito de aço. O membro (15) é separado da viga de pára-choque (20). O membro (15) é colado à face de pára-choque (14).

Adequadamente, o componente em forma de C como ilustrado na figura 9 (membro estrutural (14)) e figuras 10 e 11 (membro de reforço (15)) provê uma excelente resistência ao impacto. Uma vez montada, a extremidade aberta da seção C é fechada por ser colada à viga de pára-choque (20) na figura 9, a face de pára-choque (19) na figura 10 e localizada próxima à, mas não colada à viga de pára-choque (20) na figura 11 de modo a criar uma seção de caixa fechada. A espessura da seção de caixa e a espessura das paredes que definem a seção de caixa determina a rigidez do conjunto e o desempenho do conjunto ao impacto. As paredes horizontais, ou seja o topo e a base do componente em forma de C podem ser projetadas para se deformar sob uma certa carga. Isto permite que a resistência ao impacto do conjunto seja ajustada de acordo com o uso pretendido. A altura da seção de caixa, ou seja, o comprimento da parte posterior do componente em forma de C pode ser ajustado para prover as propriedades desejadas de acordo com o uso pretendido. O uso da UAE tendo uma seção transversal em forma de "C" é especialmente vantajosa pelo fato de a seção

transversal em forma de caixa formada na montagem do sistema de pára-choque prover excelentes características de resistência quando submetida ao impacto.

REIVINDICAÇÕES

- 1- Método de fabricação de conjunto para automóveis, caracterizado pelo fato de compreender um membro estrutural feito de material plástico moldado tendo uma
5 superfície de baixa energia e um membro de reforço ligado ao membro estrutural, estes membros têm superfícies complementares, que permitem aplicar adesivo à superfície complementar do membro estrutural e/ou membro de reforço, contatar as superfícies complementares dos membros de
10 reforço e estrutural, e permitir ao adesivo curar, de modo a colar o membro estrutural ao membro de reforço, sendo que este adesivo é capaz de colar um plástico de superfície de baixa energia.
- 2- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o material plástico de
15 superfície de baixa energia ter uma energia de superfície menor que 45 mJ/m².
- 3- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o material plástico
20 compreender um homopolímero, selecionado de uma poliolefina, um poliestireno, e uma poliamida ou um copolímero.
- 4- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o reforço ser feito de aço
25 e/ou alumínio.
- 5- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender aplicar adesivo diretamente à superfície do membro estrutural sem aplicar primer à citada superfície.
- 30 6- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o membro de reforço compreender contornos ou canais que são complementares com a superfície do membro estrutural, de modo a prover resistência à tensão por meio de aderência e/ou contato
35 entre o membro estrutural e o membro de reforço.
- 7- Método de produção de um conjunto para automóveis, compreendendo um membro estrutural de material plástico

moldado com superfície de baixa energia e um membro de reforço ligado ao membro estrutural, os membros tendo superfícies complementares, caracterizado pelo fato de compreender aplicar um adesivo compreendendo uma
5 composição polimerizável que contata os componentes da composição em condições para iniciar a polimerização, aplicar o adesivo à superfície complementar do membro estrutural e/ou membro de reforço, contatar as superfícies complementares do membro de reforço e membro
10 estrutural, e curar o adesivo, daí colando os citados membros e sendo que o membro estrutural não é submetido a nenhum tratamento para melhorar aderência antes de aplicar o adesivo.

8- Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a composição polimerizável compreender um complexo organoborano/amina e um ou mais de monômeros, oligômeros, ou polímeros tendo insaturação olefínica capaz de polimerizar por polimerização de radical livre.

20 9- Conjunto para automóveis, caracterizado pelo fato de compreender um membro estrutural feito de um material plástico moldado tendo uma superfície de baixa energia e um membro de reforço ligado ao membro estrutural, o membro estrutural e o membro de reforço tendo
25 superfícies complementares e sendo afixados por meio de um adesivo capaz de colar um substrato de superfície de baixa energia, em pelo menos parte de uma ou ambas superfícies complementares, e de o membro estrutural não ter sido tratado para melhorar aderência antes da
30 aplicação do adesivo.

10- Conjunto, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o conjunto compreender um suporte de extremidade dianteira que é a parte da carroceria do automóvel que liga suas duas laterais na
35 parte dianteira e traseira, e que é alinhada transversalmente de modo a definir um compartimento.

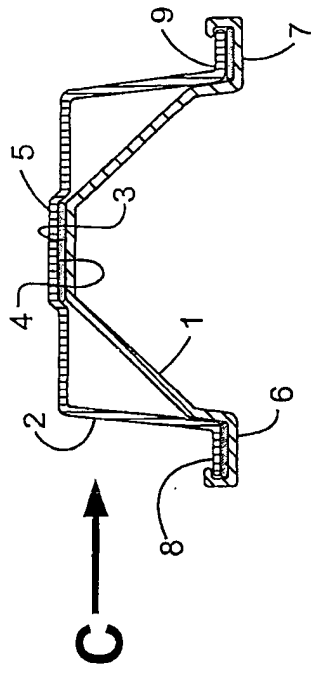


FIG. 1

FIG. 3

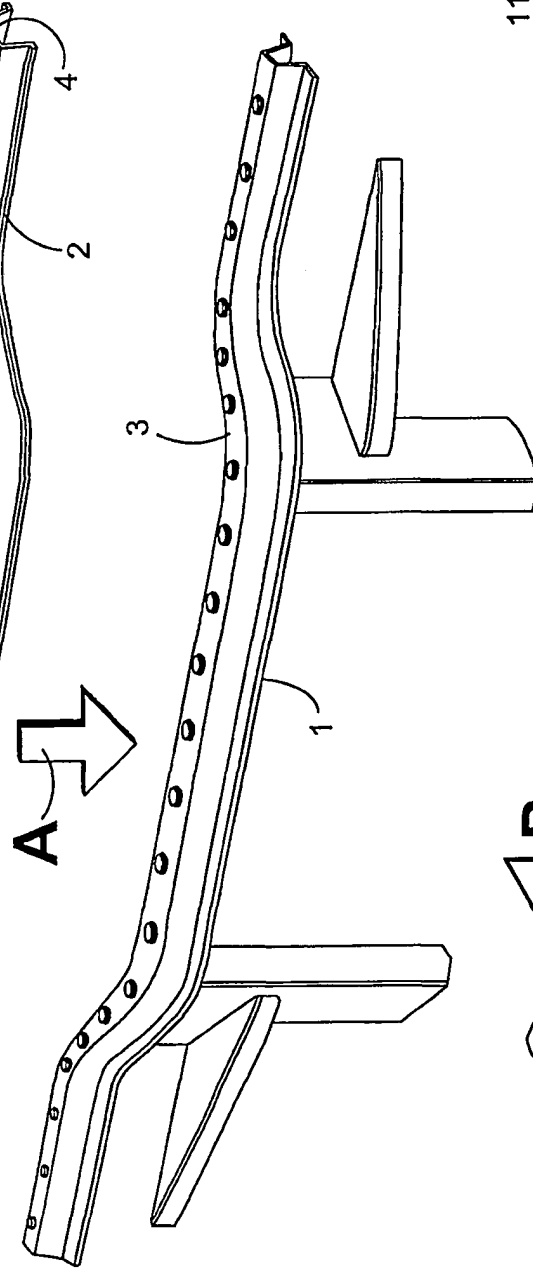


FIG. 2

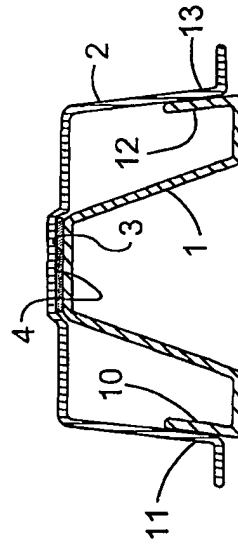


FIG. 4

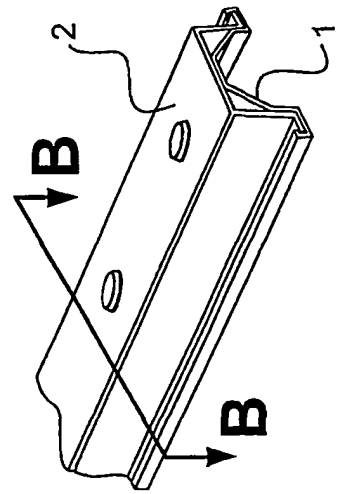


FIG.8

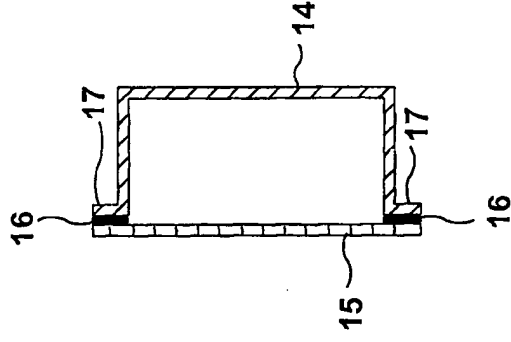


FIG.7

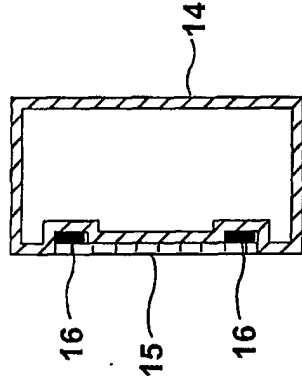


FIG.6

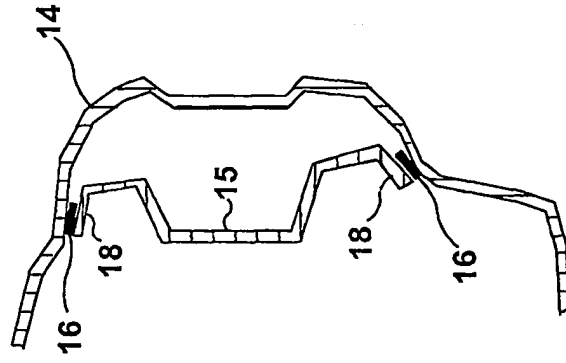


FIG.5

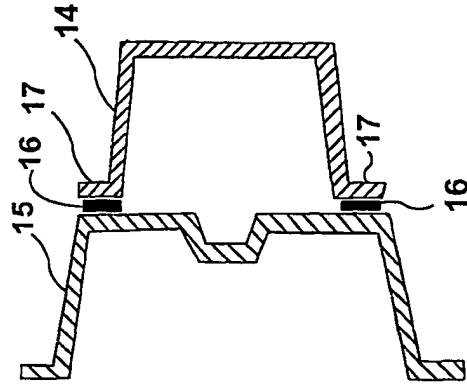


FIG.11

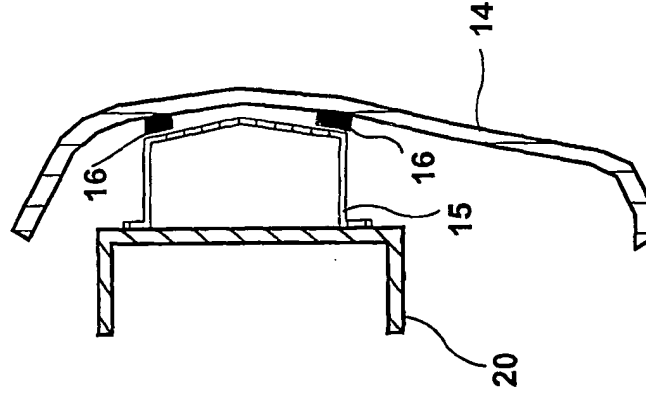


FIG.10

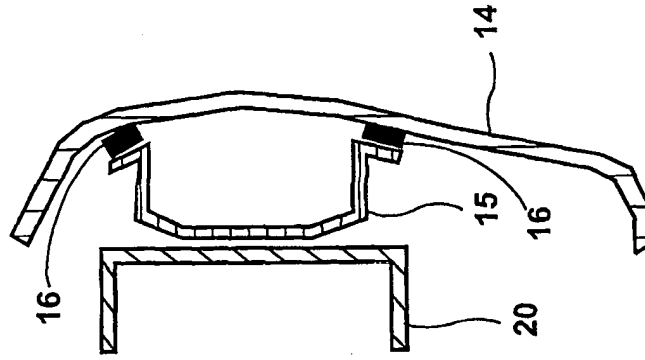
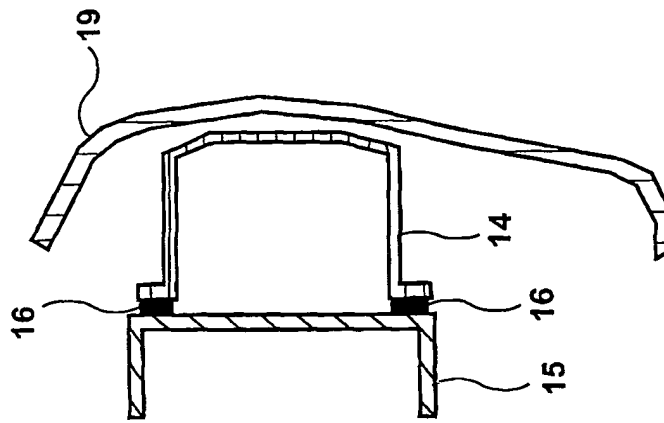


FIG.9



RESUMO

"MÉTODO DE FABRICAÇÃO E CONJUNTO ESTRUTURAL PARA AUTOMÓVEIS TENDO MEMBROS ESTRUTURAL E DE REFORÇO COLADOS"

Método de fabricação de um conjunto para automóveis tendo
5 um membro estrutural de plástico moldado e um membro de
reforço, sendo que é empregado um adesivo polimerizável
para colar os dois membros, e conjunto para automóveis
tendo membro estrutural e membro de reforço colados.
O conjunto é usado como suporte de extremidade dianteira
10 ou como sistema de pára-choque em um automóvel.