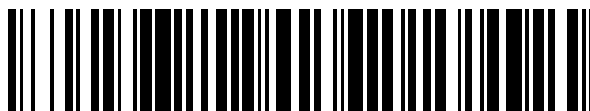


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 589**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/12** (2006.01)

**C09J 5/06** (2006.01)

**B29C 45/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07725714 .5**

96 Fecha de presentación: **31.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2021404**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54 Título: **Piezas de construcción estructurales híbridas de metal-plástico**

30 Prioridad:  
**31.05.2006 DE 102006025745**  
**25.10.2006 DE 102006050144**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2012**

73 Titular/es:  
**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS**  
**(SWITZERLAND) GMBH**  
**KLYBECKSTRASSE 200**  
**4057 BASEL, CH y**  
**REHAU AG + CO**

72 Inventor/es:  
**GRIEBEL, Dragan y**  
**SOMMER, Marcel**

74 Agente/Representante:  
**Miltenyi, Peter**

ES 2 380 589 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).

**DESCRIPCION**

Piezas de construcción estructurales híbridas de metal-plástico

5 La presente invención se refiere a una pieza de construcción estructural que comprende un componente de metal, un componente de plástico unido mediante inyección en el procedimiento de moldeo por inyección al componente de metal y un sistema de adhesivo que une el componente de metal y el componente de plástico. La invención se refiere asimismo a un procedimiento para la producción de esta pieza de construcción estructural de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 16.

Por el documento DE 41 09 397 A1 se conoce una pieza de construcción estructural genérica y un procedimiento para la producción de la misma.

10 Las piezas de construcción compuestas de metal-plástico deben aunar las respectivas propiedades positivas de los componentes metal y plástico en una pieza de construcción. Las piezas de construcción de dos componentes diferentes, metal y plástico, se denominan en el presente documento piezas de construcción "híbridas". Sin embargo, los metales y los plásticos son muy diferentes en sus propiedades y en su comportamiento de procesamiento y, por tanto, no se pueden unir entre sí sin problemas de tal manera que se obtenga una unión duradera y que se pueda someter a esfuerzo.

15 Por el documento DE 38 39 855 C2 se conoce una pieza de construcción compuesta en la que están unidos mediante inyección nervios de refuerzo de plástico a un cuerpo de base de metal. El cuerpo de base de metal presenta pasos a través de los cuales está inyectado el plástico. Por tanto, se trata de una unión por arrastre de forma en la que el plástico prácticamente está enganchado en el metal. Como alternativa se sabe cómo conseguir una unión por arrastre de forma mediante una unión con acanaladura correspondiente del componente de metal. Tales uniones por arrastre de forma no son satisfactorias para piezas sometidas a esfuerzo con respecto a su fuerza de adherencia. Además, las piezas son propensas a la corrosión debido a que puede penetrar humedad mediante efecto capilar entre el componente de metal y el componente de plástico.

20 También se sabe cómo unir un componente de metal revestido con barniz adhesivo en un procedimiento continuo mediante co-extrusión con un componente de plástico. El componente de metal, que en este caso está presente en forma de lámina, se precalienta de tal manera que se activa la capa de adhesivo durante la extrusión y se crea una unión del componente de metal con el componente de plástico aplicado. Una activación del adhesivo requiere sobrepasar una determinada temperatura que depende del adhesivo respectivamente usado. Si no se alcanza esta temperatura se produce una unión insuficiente entre los dos componentes de la pieza de construcción compuesta. Como los metales son buenos conductores de calor, la obtención de una temperatura suficiente con frecuencia es difícil, particularmente con grandes piezas voluminosas.

25 De acuerdo con el documento WO 2005/032793 se perfecciona este procedimiento usándose un adhesivo que se puede activar mediante calentamiento posterior, es decir, en primer lugar se produce una pieza de construcción compuesta mediante moldeo por inyección de un componente de plástico sobre un componente de metal y a continuación se calienta el componente de metal de nuevo para la activación de la capa de adhesivo. Mediante este procedimiento se obtiene una unión material entre el componente de metal y el componente de plástico.

30 El procedimiento de acuerdo con el documento WO 2005/032793 produce una resistencia de la unión entre el metal y el plástico que es completamente suficiente para piezas de construcción que no están expuestas a esfuerzos mecánicos muy intensos, por ejemplo, para piezas de construcción meramente decorativas. Las piezas de construcción compuestas también pueden usarse eventualmente para piezas de construcción que están expuestas a ciertos esfuerzos mecánicos, sin embargo, cuyo fallo potencial no conlleva graves consecuencias.

En piezas de construcción estructurales, particularmente piezas de soporte, piezas móviles y/o piezas relevantes para la seguridad de un vehículo, un aparato u otro dispositivo, sin embargo, se deben plantear requisitos a la resistencia y fiabilidad de la unión de metal y plástico que no se pueden cumplir por el estado de la técnica.

45 Por tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar piezas de construcción estructurales con un componente de metal y un componente de plástico que estén unidos entre sí de forma duradera y que se puedan someter a esfuerzo.

Es objetivo de la presente invención particularmente proporcionar piezas de construcción estructurales tales que se puedan someter a esfuerzo estática y dinámicamente.

50 Además es objetivo de la presente invención proporcionar piezas de construcción estructurales tales que posean una alta resistencia a la flexión y torsión.

También es objetivo de la presente invención proporcionar piezas de construcción estructurales tales que se puedan

usar en zonas en riesgo de corrosión. Los objetivos de la invención se resuelven mediante una pieza de construcción estructural de acuerdo con la reivindicación 1 y un procedimiento para la producción de la pieza de construcción estructural de acuerdo con la reivindicación 16. Perfeccionamientos ventajosos de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

- 5 La presente invención se refiere a una pieza de construcción estructural que presenta un componente de metal, un componente de plástico unido mediante inyección en el procedimiento de moldeo por inyección al componente de metal y un sistema de adhesivo que une el componente de metal y el componente de plástico, estando compuesto el sistema de adhesivo de un adhesivo de plástico o de un adhesivo de plástico en combinación con una imprimación y siendo el adhesivo de plástico un poliéster, un poliuretano o un epóxido, estando modificado con un dieno y/o un polieno y estando parcialmente reticulado o completamente reticulado.

La pieza de construcción estructural de acuerdo con la invención se puede obtener según un procedimiento que presenta las siguientes etapas:

- (a) proporcionar un componente de metal, estando el componente de metal revestido en un lado o en todos los lados con un sistema de adhesivo endurecido previamente, es decir, reticulado previamente,
- 15 (b) introducir el componente de metal revestido con el sistema de adhesivo endurecido previamente en un molde de inyección de una herramienta de moldeo por inyección de tal manera que la capa de adhesivo endurecida previamente esté orientada hacia un volumen libre en el molde de inyección,
- (c) moldear por inyección un componente de plástico sobre el componente de metal, endureciendo adicionalmente el sistema de adhesivo y usándose como sistema de adhesivo un sistema de adhesivo compuesto de un adhesivo de plástico o de un adhesivo de plástico en combinación con una imprimación, siendo el adhesivo de plástico un poliéster, un poliuretano o un epóxido y estando modificado con un dieno y/o un polieno.

El termino "un" se debe entender en la presente descripción y en las reivindicaciones siempre como "al menos un".

- El punto clave de la presente invención es el sistema de adhesivo. Se trata de un sistema reactivo en caliente, que endurece en dos pasos (reticulable) que se puede adaptar debido a su composición especial, particularmente mediante la modificación con dienos y/o polienos, de manera óptima al plástico a unir mediante inyección. De este modo se consigue una fuerza adhesiva no conseguida hasta ahora mediante una conexión por unión material entre el metal y el plástico.

- Como componente de metal se consideran básicamente todos los metales, particularmente los metales habituales en el ámbito de las piezas de construcción estructurales, tales como, por ejemplo, acero con distintas resistencias, acero inoxidable, estaño, metales ligeros tales como aluminio y magnesio, etc. o una aleación de metales, por ejemplo, con carbono, cromo, níquel y molibdeno. El metal es preferentemente acero que está exento de un revestimiento o lubricantes.

El componente de metal se usa típicamente en forma de chapas o chapas conformadas hasta piezas conformadas.

- 35 Se seleccionan los materiales preferentes para el componente de plástico dependiendo del intervalo de temperaturas de aplicación pretendido y dependiendo de los requisitos mecánicos. Los materiales de plástico reforzados con fibras, por ejemplo, materiales de plástico reforzados con fibra de vidrio o reforzados con fibra de carbono, garantizan una resistencia particularmente alta. Se pueden usar también materiales poliméricos con una baja energía superficial, tales como PE, PP y PA.

- 40 Como materiales de plástico se pueden usar homopolímeros, por ejemplo, de PE, PP o PA, una poliolefina, una poliamina, un poliestireno, una polietersulfona (PES), una polietilenimina (PEI), una polietercetona (PEK) o una polieteretercetona (PEEK).

El material de plástico puede estar reforzado con fibras y/o cargas y/u otros aditivos tales como colorantes, retardantes de llama o mejoradores del flujo en fusión.

- 45 En caso de que el material de plástico esté reforzado con fibras, el contenido de fibras puede ascender hasta el 60% en peso.

- Son materiales de plástico a unir mediante inyección típicos polipropileno (PP), por ejemplo, PP LGF 30, poliamida (PA), por ejemplo, PA 6 GF y PA 6.6 GF, combinados de poliamida-poli(óxido de fenileno) (combinados de PA-PPO), combinados de poliamida-poliestireno (sindiotáctico) (combinados de PA-sPS), combinados de poliamida-copolimerizado de acrilonitrilo-butadieno-estireno (combinados de PA-ABS), poliftalamida (PPA), poli(sulfuro de fenileno) (PPS) y polisulfona (PSU).

En una forma de realización preferente, el material de plástico a unir mediante inyección es PA 6 GF o PA 6.6 GF, ascendiendo respectivamente el contenido de fibra de vidrio aproximadamente al 30% en peso.

En las anteriores indicaciones, GF indica fibra de vidrio, LGF, fibra de vidrio larga y el número detrás de LGF indica la parte porcentual en peso de la fibra de vidrio larga en el plástico.

- 5 Las fibras de vidrio largas se usan debido a su aspecto de tamaño (relación de longitud a altura). Aumentan la estabilidad dimensional con calor y resistencia a impacto del plástico, por ejemplo, del polipropileno. A plásticos reforzados con fibra de vidrio (GF) corta pueden plantearse ya altos requisitos a la estabilidad dimensional con calor y al grado de contracción; los plásticos reforzados con fibra de vidrio larga pueden cumplir requisitos térmicos y mecánicos incluso mayores. En LGF de PP, la resistencia y la rigidez superan los valores de compuestos de polipropileno llenos de GF (fibra corta) en el 30%, la resistencia a impacto con probeta entallada incluso hasta en el 300%.

Para el intervalo de temperaturas de +100 °C, es decir, para piezas de construcción estructurales poco sometidas a esfuerzo térmicamente se puede usar, por ejemplo, PP LGF 30, es decir, polipropileno con una parte del 30% en peso de fibras de vidrio largas.

- 15 Para el intervalo de temperaturas de -40 °C a +120 °C o +140 °C, es decir, para piezas de construcción estructurales más sometidas a esfuerzo térmicamente, dependiendo de los requisitos mecánicos son necesarios plásticos de mayor calidad, tales como poliamida, por ejemplo, PA 6 GF o PA 6.6 GF. Las poliamidas (PA) del tipo ácido aminocarboxílico se producen a partir de un constituyente mediante policondensación o polimerización ( $\epsilon$ -lactama) y las poliamidas del tipo diamina-ácido dicarboxílico se producen a partir de dos constituyentes mediante policondensación. Las poliamidas se codifican a partir de constituyentes alifáticos no ramificados mediante la cantidad de los átomos de carbono, es decir, PA 6 está estructurado a partir de ácido aminohexánico (o  $\epsilon$ -caprolactama) y PA 6.6 está estructurado a partir de hexametilendiamina y ácido adípico.

Como alternativa a PA 6 GF y PA 6.6 GF se pueden usar combinados de PA-PPO y combinados de PA-sPS, refiriéndose PPO a poli(óxido de fenileno) e indicando sPS poliestireno sindiotáctico.

- 25 Para el intervalo de temperaturas de -40 °C a más de +140 °C, es decir, para piezas de construcción térmicamente muy sometidas a esfuerzo, son necesarios dependiendo de los requisitos mecánicos y los requisitos químicos plásticos de construcción de alto rendimiento, por ejemplo, PPA, PPS. PPA se refiere a polilftalamida y PPS se refiere a poli(sulfuro de fenileno). Como alternativa se pueden usar también poliamidas en general parcialmente aromáticas y PSU. PSU se refiere a polisulfona (poli[oxi-1,4-fenilen-sulfonil-1,4-fenilen-oxi-(4,4'-isopropilidendifenileno)]).

- 30 Las piezas de construcción estructurales de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas debido a su ligereza, resistencia y seguridad de unión para piezas de construcción de carrocería de vehículos. Las piezas de construcción de carrocería unidas de forma no desmontable tienen que cumplir los requisitos en el intervalo de temperaturas de -40 °C a +120 °C. Estas piezas de construcción tienen que atravesar las instalaciones de pintado durante la producción del vehículo y, de hecho, sin perjuicio de función, geometría, superficie, etc. A este respecto se cumplen las siguientes condiciones: durante el pintado con baño de inmersión catalítico típicamente 20 minutos a 200 °C, durante la aplicación de la carga 30 minutos a 160 °C y durante la aplicación de la pintura de cobertura 30 minutos a 150 °C. De forma correspondiente tiene que usarse como material de plástico, por ejemplo, poliamida, por ejemplo, PA 6 GF, PA 6.6 GF.

- 35 Las piezas de montaje conectadas de forma desmontable a la carrocería básica no tienen que cumplir necesariamente estos requisitos asociados a la capacidad de pintado en baño de inmersión catalítico. Tales piezas se montan típicamente sólo posteriormente. Como plástico para tales piezas de montaje es adecuado, por ejemplo, PP LGF.

- 40 Los plásticos tienen que cumplir además de esto los requisitos mecánicos, esencialmente requisitos a la torsión y flexión, así como eventualmente otros requisitos, por ejemplo, resistencia química, conductividad eléctrica, neutralidad de olores, etc.

- 45 El sistema de adhesivo es un sistema de adhesivo de dos fases, es decir, un sistema de adhesivo que se reticula completamente en dos etapas sucesivas. La reticulación se realiza mediante activación térmica. El sistema de adhesivo está compuesto del adhesivo "en sí", un adhesivo de plástico, que se puede usar en solitario o en combinación con una imprimación, que sirve para la mejor activación de la superficie de metal. El sistema de adhesivo se aplica sobre el material de chapa o el componente de metal y se reticula parcialmente en una primera etapa, de tal manera que se configura una superficie seca que es lo suficientemente resistente a daños por manipulación. Durante o después de la unión mediante inyección de plástico se reticula completamente el sistema de adhesivo, de tal manera que obtiene sus propiedades definitivas. La reticulación completa del sistema de

adhesivo puede realizarse, por ejemplo, en una etapa de endurecimiento posterior o al atravesar el pintado con baño de inmersión catalítico. El pintado con baño de inmersión catalítico, que se lleva a cabo a de 165 a 215 °C, preferentemente de 190 a 200 °C, aumenta la resistencia y la temperatura de transición vítrea Tg del sistema de adhesivo.

- 5 El sistema de adhesivo tiene que establecer, por un lado, una conexión por unión material con el material de metal y establecer, por otro lado, una conexión por unión material con el material de plástico. De forma correspondiente se selecciona su composición de material dependiendo del componente de metal y del componente de plástico de la pieza de construcción estructural, particularmente dependiendo del componente de plástico.

10 Cuando el sistema de adhesivo presenta una imprimación se usan imprimaciones convencionales, tal como se conocen en la técnica. La imprimación presenta tanto grupos metalófilos, que sirven para una conexión por unión material al metal, como grupos orgánicos, que son capaces de unirse a un plástico o un material basado en plástico, tal como la matriz de adhesivo. Las imprimaciones son compuestos orgánicos que poseen para la unión al metal grupos hidroxilo, tiol, amina o carboxilo. Además se pueden usar sales de metales y, más preferentemente, compuestos organometálicos, tales como, por ejemplo, ciclopentanodienilos de hierro funcionalizados. El grupo funcional se une al metal, la parte de la molécula orgánica se une al adhesivo de plástico.

15 Como alternativa o adicionalmente a las imprimaciones que se han mencionado se pueden usar alcoxisilanos organo-funcionalizados, tales como, por ejemplo, 3-(trimetoxisilil)-1-propanamina, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, *N*-1-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,2-etanodiamina, 3-(trietoxisilil)-propanonitrilo, 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano, etc. Se aplican de forma diluida, por ejemplo, como solución alcohólica o acuosa del 1 al 10% sobre la superficie del metal y se caracterizan particularmente porque sirven para una unión particularmente buena entre los componentes. La funcionalidad alcoxi del silano se une a la superficie del metal y la funcionalidad adicional en el grupo orgánico se une a la matriz del adhesivo de plástico.

Además se pueden usar mezclas de los silanos con prepolímeros, por ejemplo, de carbamatos. Son proporciones de mezcla adecuadas (proporciones en peso) de silano: prepolímero de 1:50 a 1:1.

25 La imprimación puede tener, solamente de forma ilustrativa, sin embargo, no limitante, la siguiente composición: del 3 al 8% en peso de 3-glicidiloxipropil-metildimetoxisilano o 1-[3-(trimetoxi-silil)propil]uretano o metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo más del 2 a 5% en peso de *N*-(2-aminoetil)-3-(trimetoxisilil)propilamina o 3-(trimetoxisilil)propilamina o 3-(trimetoxisilil)-1-propanotiol en un alcohol o mezcla de alcoholes, prefiriéndose etanol, metanol y alcohol isopropílico. También es muy adecuada una solución del 5 al 15% en peso de clorhidrato de *N*-[3-(trimetoxisilil)propil]-*N'*-(4-vinilbencil)etilenodiamina, por ejemplo, en metanol.

30 Sobre la imprimación se aplica el adhesivo "en sí", el adhesivo de plástico, que, por un lado, se une a la imprimación y, por otro lado, sirve para la conexión por unión material al plástico. Como alternativa también se pueden mezclar la imprimación y el adhesivo de plástico. El mismo adhesivo "en sí" es después del endurecimiento un material de plástico. Típicamente también presenta grupos metalófilos o contiene componentes con grupos metalófilos, de tal manera que se puede omitir una imprimación y se puede realizar la conexión por unión material al metal también mediante el adhesivo de plástico. Después se aplica el adhesivo de plástico directamente sobre el metal.

35 El adhesivo de plástico, que sirve para la conexión por unión material al plástico y que se une a la imprimación y/o la superficie de metal es preferentemente un poliéster o un poliuretano o un epóxido, de forma particularmente preferente una resina epoxi basada en bisfenol A y/o bisfenol B y/o bisfenol C y/o bisfenol F y/o un sistema de novolaca.

40 El bisfenol A es 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, el bisfenol B es 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-butano, el bisfenol C es 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y el bisfenol F es 2,2-metilenodifenol. El bisfenol A y el bisfenol B son particularmente preferentes. Si se usan en una mezcla, la proporción en peso se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1:10 de bisfenol A: bisfenol B.

45 La adaptación del sistema de adhesivo al respectivo plástico a unir se realiza esencialmente mediante modificaciones con dienos, particularmente 1,3-dienos, o mediante modificación con polienos tales como goma natural o goma sintética, pudiendo estar unidos los dienos y/o polienos covalentemente a la resina (introducidos mediante polimerización en la matriz de adhesivo) y/o pudiendo estar incluidos (aditivados) físicamente en la matriz de adhesivo. La parte de dieno y/o la parte de polieno en el sistema de adhesivo es preferentemente del 1 al 30% en peso, de forma particularmente preferente del 3 al 10% en peso.

50 Se obtienen adhesivos de pegamento epoxi modificados con elastómero, por ejemplo, mediante introducción por polimerización de 1,3-butadieno (unión covalente) o mediante adición de goma (inclusión física, aditivación).

El adhesivo de plástico es preferentemente el único adhesivo. En sistemas de epoxi, por ejemplo, el grupo epoxi puede servir para la activación de metal y la conexión por unión material al metal.

- Una adaptación adicional del sistema de adhesivo al respectivo plástico a unir es posible mediante adición de silanos modificados con alquilo y/o arilo de la fórmula general HO-Si(R)(R')(R''), pudiendo ser los restos R, R' y R'' iguales o pudiendo estar modificados parcialmente o todos de forma diferente con grupos alquilo y/o arilo, llevando los grupo alquilo y/o arilo grupos funcionales tales como COOH, OH, NH<sub>2</sub>. Los silanos sirven para la reticulación (mediante la funcionalidad en el grupo orgánico) y la unión al metal (mediante el grupo hidroxilo en el silicio). Sin embargo, los silanos no son forzosamente necesarios, ya que la unión al metal también se puede realizar mediante grupos funcionales en el adhesivo de plástico.
- La conexión por unión material conduce a la ausencia de un efecto capilar (es decir, una expansión de humedad entre el material de plástico y el material de metal) debido a la adhesión de toda la superficie entre el material de plástico y el material de metal mediante el sistema de adhesivo. Esto posibilita rodear mediante inyección puntos de intersección abiertos, es decir, no protegidos y otras superficies de metal no protegidas con el material de plástico. Siempre que esté dada a ambos lados una adhesión sobre toda la superficie no puede alcanzar humedad excepto por difusión a los puntos no protegidos, de tal manera que se consigue una suficiente resistencia a la corrosión. Evidentemente, el propio adhesivo es resistente a la corrosión y a la hidrólisis.
- Al mismo tiempo, el adhesivo puede servir como protección contra la corrosión, particularmente cuando se usa un sistema basado en plástico, por ejemplo, un sistema epoxi, un sistema de poliéster o un sistema de poliuretano. Con una selección de este tipo del adhesivo, el adhesivo endurecido, en la pieza de construcción terminada en las zonas en las que no está cubierto con material de plástico, forma una capa de protección contra la corrosión para el material de metal. Es importante que el sistema de adhesivo se aplique como una capa gruesa.
- Cuando se requiera, es necesario que el adhesivo sea apto para KTL (KTL - pintado mediante baño de inmersión catalítico). Para esto se necesitan particularmente una resistencia a temperatura suficiente y conductividad eléctrica.
- Un adhesivo eléctricamente conductor se obtiene mediante adición de constituyentes eléctricamente conductores. Son constituyentes eléctricamente conductores adecuados, con base orgánica, por ejemplo, hollín y grafito, y con base inorgánica, polvo de metal, tal como, por ejemplo, polvo de cinc.
- Para algunas aplicaciones se requiere que el adhesivo se pueda soldar, es decir, que las piezas de metal revestidas con el adhesivo se puedan soldar.
- Para esto son condiciones esenciales, por un lado, la conductividad eléctrica y la resistencia a temperatura. Además de esto no debe ser combustible. La resistencia a temperatura se consigue preferentemente mediante el uso de sistemas epoxi altamente reticulados basados en bisfenol A y/o bisfenol B.
- La incombustibilidad se consigue mediante bisfenoles halogenados. Por ejemplo, el adhesivo puede estar estructurado basado en 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y/o tetrabromobisfenol A o contener adicionalmente estos bisfenoles. Como alternativa o adicionalmente se pueden añadir al adhesivo retardantes de llama convencionales (que contienen halógeno o exentos de halógeno).
- Particularmente durante la aplicación del adhesivo en el procedimiento de revestimiento en bobina se requiere una elasticidad o capacidad de conformación suficiente del adhesivo después de la primera etapa de reticulación parcial, de tal manera que el adhesivo después de la conformación se adhiera sobre toda la superficie incluso en zonas de flexión extrema al material de metal. La elasticidad del adhesivo puede aumentarse, por ejemplo, mediante una unión de elastómero (1,3-butadieno) al adhesivo o mediante una aditivación del adhesivo con goma.
- Para la mejora de la conexión por unión material al metal, de la protección contra corrosión, de la conductividad eléctrica, de la resistencia a temperatura, de la incombustibilidad y de la elasticidad se pueden añadir, dependiendo de la propiedad deseada, los materiales que se han indicado anteriormente en solitario o en combinación.
- Como otros aditivos se pueden añadir colorantes.
- En una forma de realización preferente de la invención, en una primera etapa de endurecimiento reaccionan resinas epoxi, reforzantes de la resistencia a impacto y como endurecedores aminas, preferentemente aminas que reaccionan rápidamente y posibilitan ajustar la fuerza de adhesión de la película (estadio B).
- Preferentemente tiene lugar en una segunda etapa de endurecimiento a temperatura aumentada el endurecimiento final. Se prefiere usar para esta etapa un endurecedor latente. La velocidad de endurecimiento de este endurecedor latente puede ajustarse opcionalmente con aceleradores.
- A continuación se representan formas de realización preferentes para la resina epoxi, el modificador de impacto, el endurecedor, el endurecedor latente y otros constituyentes opcionales del adhesivo.

Resina epoxi

La resina epoxi está contenida preferentemente en una concentración del 20 al 80% en peso, más preferentemente en una concentración del 50 al 70% en peso en el adhesivo.

- 5 Básicamente se pueden usar todas las resinas epoxi habituales en la tecnología de resinas epoxi en el adhesivo de acuerdo con la invención. También es posible usar una mezcla de resinas epoxi.

Son ejemplos de resinas epoxi:

I) ésteres de poliglicidilo y poli(ss-metilglicidilo), que se pueden obtener mediante reacción de un compuesto con al menos dos grupos carboxilo en la molécula, epiclorhidrina y ss-metilepiclorhidrina. La reacción se lleva a cabo al efecto en presencia de bases.

- 10 Se pueden usar ácidos policarboxílicos alifáticos como el compuesto con al menos dos grupos carboxilo en la molécula. Son ejemplos de tales ácidos policarboxílicos el ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado.

Sin embargo, también se pueden usar ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico.

- 15 Además se pueden usar ácidos policarboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

II) éteres de poliglicidilo o poli(P-metilglicidilo), que se pueden obtener mediante reacción de un compuesto con al menos dos grupos hidroxilo alcohólicos y/o grupos hidroxilo fenólicos libres con epiclorhidrina o p-metilepiclorhidrina en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido con tratamiento posterior con álcali.

- 20 Los éteres de glicidilo de este tipo están derivados, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, por ejemplo, de etilenglicol, dietilenglicol o de poli(oxietilén)glicoles superiores, propano-1,2-diol o poli(oxipropilén)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilén)glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritrol o sorbitol y de poliepiclorhidrinas.

- 25 Otros éteres de glicidilo de este tipo están derivados de alcoholes cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano o de alcoholes que contienen grupos aromáticos y/o grupos funcionales adicionales, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina o p,p'-bis(2-hidroxietilamina)difenilmetano.

- 30 Los éteres de glicidilo pueden basarse también en fenoles mononucleares, tales como, por ejemplo, resorcinol o hidroquinona o en fenoles polinucleares, tales como, por ejemplo, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-dihidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

- 35 Son otros compuestos hidroxilados adecuados para la preparación de éteres de glicidilo las novolacas, que se pueden obtener mediante condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfuraldehído con fenoles o bisfenoles que no están sustituidos o están sustituidos con átomos de cloro o grupos, tales como, por ejemplo, fenol, 4-clorofenol, 2-metilfenilo o 4-*terc*-butilfenol.

III) compuestos de poli(N-glicidilo), que se pueden obtener mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas que contienen al menos dos átomos de hidrógeno de amino. Estas aminas son, por ejemplo, anilina, N-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xililendiamina o bis(4-metilaminofenil)metano.

- 40 Los compuestos de poli(N-glicidilo) contienen también isocianurato de triglicidilo, derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquilenureas, tales como etilenurea o 1,3-propilénurea y derivados de diglicidilo de hidantoínas tales como 5,5-dimetilhidantoína.

IV) compuestos de poli(S-glicidilo), por ejemplo, derivados de di-S-glicidilo que están derivados de ditioles, tales como, por ejemplo, etano-1,2-ditioil o bis(4-mercaptometilfenil)éter.

- 45 V) Resinas epoxi cicloalifáticas, tales como, por ejemplo, bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, 2-epoxiciclopentilglicidileter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano o carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano.

Sin embargo, también es posible usar resinas epoxi en las que los grupos 1,2-epoxi están unidos a distintos heteroátomos o grupos funcionales; estos compuestos incluyen, por ejemplo, los derivados de N,N,O-triglicidilo de 4-aminofenol, el éter de glicidilo-éster de glicidilo de ácido salicílico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoína o 2-glicidiloxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-il)propano.

Se usa preferentemente éter de diglicidilo de bisfenol o una novolaca de epoxi.

Se usan de forma particularmente preferente éter de diglicidilo de bisfenol A o novolacas de epoxi cresol.

Reforzantes de resistencia a impacto (modificador de resistencia a impacto)

5 El reforzante de resistencia a impacto es tal como está descrito en las siguientes patentes EP0308664, EP0338985, EP0353190, EP0358603, EP0365479 o EP0381625.

Preferentemente pueden estar contenidos un copolímero de dieno y/o un poliuretano terminado en fenol y/o una poliurea o una combinación de los mismos como reforzantes de la resistencia a impacto. En otra forma de realización preferente puede estar contenido como modificador de impacto un butadieno-acrilnitrilo terminado en amino o terminado en carboxilo.

10 Endurecedores

El endurecedor está contenido preferentemente en una concentración del 1 al 15% en peso, más preferentemente en una concentración del 2 al 4% en peso en el adhesivo.

15 Los endurecedores para resinas epoxi que se usan adicionalmente de forma correspondiente con la presente invención, son preferentemente aminas que reaccionan rápidamente, tales como aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas o aromáticas, aminoamidas que contienen opcionalmente grupos imidazolina y sus productos de adición con compuestos glicidilo, que contienen como media más de dos puentes de hidrógeno activos, reactivos con átomos de aminonitrógeno por molécula. Estos compuestos son parte del estado de la técnica y están descritos, entre otros, en Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", MC Graw Hill Book Company, 1987, capítulo 6-1 a 10-19.

20 Las polieteraminas son particularmente preferentes.

Endurecedor latente

El endurecedor latente está contenido preferentemente en una concentración del 1 al 15% en peso, más preferentemente en una concentración del 5 al 11% en peso en el adhesivo.

25 Básicamente se puede usar como endurecedor latente cualquier compuesto que se conozca para este fin y que se corresponda con las especificaciones del compuesto, es decir, cualquier compuesto que sea inerte con respecto a la resina epoxi en la temperatura limitante definida de 70 °C (medida mediante DSC con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min), que, sin embargo, reacciona rápidamente con reticulación de la resina en cuanto se supera esta temperatura limitante. La temperatura limitante del endurecedor latente que se usa de forma correspondiente con la presente invención, es preferentemente al menos 85 °C, particularmente al menos 100 °C.

30 Tales compuestos son conocidos y están disponibles en el mercado.

Son ejemplos de endurecedores latentes adecuados dicianidiamida, cianoguanidinas tales como, por ejemplo, los compuestos que están descritos en los documentos US 4.859.761 o EP-A-306451, aminas aromáticas, tales como, por ejemplo, 4,4'- o 3,3'-diaminodifenilsulfonas, o guanidinas, tales como, por ejemplo, 1-O-tolilbiguanida o poliamidas modificadas, tales como, por ejemplo, Ancamine® 2014 S (Anchor Chemical UK Limited, Manchester).

35 Son otros endurecedores latentes adecuados los *N*-acilimidazoles, tales como, por ejemplo, 1-(2',4',6'-trimetilbenzoil)-2-fenilimidazol o 1-benzoil-2-isopropilimidazol.

Tales compuestos están descritos, por ejemplo, en los documentos US 4.436.892, US 4.587.311 o la Patente Japonesa 743.212.

40 Son otros endurecedores adecuados complejos de sales metálicas de imidazoles, tales como, por ejemplo, los descritos en los documentos US 3.678.007 o US 3.677.978, hidrazidas de ácido carboxílico, tales como, por ejemplo, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido isoftálico o hidracida de ácido antranílico, derivados de triazina, tales como, por ejemplo, 2-fenil-4,6-diamino-s-triazina(benzoguanamina) o 2-lauril-4,6-diamino-s-triazina(lauroguanamina) y melamina y sus derivados. Los compuestos que se han mencionado en último lugar están descritos, por ejemplo, en el documento US 3.030.247.

45 Otros endurecedores latentes adecuados son compuestos de cianoacetilo, tales como, por ejemplo, los descritos en el documento US 4.283.520, tales como por ejemplo, biscianoacetato de neopentilglicol, cianoacetamida de *N*-isobutilo, biscianoacetato de 1,6-hexanometileno o biscianoacetato de 1,4-ciclohexanodimetanol.

Otros endurecedores latentes adecuados son compuestos de *N*-cianoacilamida, tales como, por ejemplo, *N,N*-dicianadipamida. Tales compuestos están descritos, por ejemplo, en los documentos US 4.529.821, US 4.550.203 y



US 4.618.712.

Otros endurecedores latentes adecuados son los aciltiopropilfenoles descritos en el documento US 4.694.096 y los derivados de urea que dados a conocer en el documento US 3.386.955, tales como, por ejemplo, toluen-2,4-bis(*N,N*-dimetilcarbamida).

- 5 Son otros endurecedores latentes adecuados también imidazoles, tales como, por ejemplo, imidazol, 2-etilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol o 2-etil-4-metilimidazol.

Otros endurecedores latentes adecuados son también aminas terciarias, tales como bencildimetilamina o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

- 10 Son endurecedores latentes preferentes diaminodifenilsulfona, dicianodiamida, fenilimidazol y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

La diacianodiamina es particularmente preferente.

#### Aceleradores para el endurecedor latente

El acelerador se usa opcionalmente y está contenido en una concentración del 0 al 8% en peso, más preferentemente en una concentración del 2 al 4% en peso en el adhesivo.

- 15 De forma conveniente, las mezclas de acuerdo con la invención también pueden contener aceleradores para la reacción de reticulación con el endurecedor latente. Son aceleradores adecuados, por ejemplo, derivados de urea tales como *N,N*-dimetil-*N'*-(3-cloro-4-metilfenil)urea (clorotolurona), *N,N*-dimetil-*N'*-(4-clorofenil)urea (monurona) o *N,N*-dimetil-*N'*-(3,4-diclorofenil)urea (diurona), 2,4-bis(*N',N'*-dimetilureido)tolueno o 1,4-bis(*N,N'*-dimetilureido)benzeno. El uso de estos compuestos está descrito, por ejemplo, en el documento que se ha mencionado anteriormente US 4.283.520. Son aceleradores adecuados también los derivados de urea descritos en el documento GB 1.192.790.
- 20

Otros aceleradores adecuados son imidazoles, tales como, por ejemplo, imidazol, 2-etilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol o 2-etil-4-metilimidazol.

- 25 Otros aceleradores adecuados también son aminas terciarias, sus sales o compuestos de amonio cuaternario, tales como bencildietilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 4-aminopiridina, fenolato de tripentilamonio, cloruro de tetrametilamonio o bromuro o cloruro de benciltributilamonio; o alcoholatos de metales alcalinos, tales como alcoholatos de sodio de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano.

- 30 Otros aceleradores adecuados son las soluciones sólidas de una base nitrogenada y una resina de fenol/aldehído, tal como se ha descrito en el documento EP-A-200678 y las bases de Mannich de fenoles poliméricos, tal como está descrito en el documento EP-A-351365.

Son aceleradores preferentes clorotolurona, imidazoles y derivados de urea.

La clorotolurona es particularmente preferente.

#### Polvo termoplástico

- 35 El polvo termoplástico se usa opcionalmente y está contenido en una concentración del 0 al 7% en peso, preferentemente en una concentración del 0,5 al 3% en peso y más preferentemente en una concentración del 1 al 2% en peso en el adhesivo.

- 40 Además se puede usar un polvo termoplástico, preferentemente un polvo termoplástico amorfo con un punto de fusión por debajo del punto de fusión del componente de plástico a unir mediante inyección, como constituyente del adhesivo, como carga y/o como modificador de la resistencia a impacto. Como polvo termoplástico se pueden usar homopolímeros y/o copolímeros, incluyendo polipropileno, poliamidas, aleaciones con poliamida, polietileno (densidad alta o baja) (PE), poli(óxido de fenileno), PBT o PS. Se prefiere LD-PE. El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  del polvo no es mayor de 50  $\mu\text{m}$  y preferentemente es menor de 30  $\mu\text{m}$ .

#### Disolvente

- 45 El disolvente se usa opcionalmente y está contenido en una concentración del 0 al 66% en peso, más preferentemente del 40 al 60% en peso en el adhesivo.

Como disolvente se pueden usar disolventes polares o no polares. Particularmente se puede usar un disolvente OR, en el que R es H, alquilo o arilo, o un disolvente  $N(R_1)(R_2)$ , en el que  $R_1 = H$ ,  $R_2 = H$ ;  $R_1 = H$ ,  $R_2 = \text{alquilo}$ ;  $R_1 = H$ ,  $R_2 = \text{arilo}$ .

= arilo;  $R_1 = R_2 =$  alquilo; y/o  $R_1 = R_2 =$  arilo. Alquilo en R,  $R_1$  y  $R_2$  contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. El disolvente es preferentemente un disolvente reactivo y mejora la unión con el sustrato de metal.

5 Además, el adhesivo puede contener retardantes de llama con halógeno o exentos de halógeno. Se pueden añadir además colorantes.

En la siguiente Tabla 1 están mostradas composiciones preferentes del adhesivo. El adhesivo de acuerdo con la invención puede contener uno o varios de los constituyentes expuestos en la Tabla 1 en la concentración indicada. De forma particularmente preferente, el adhesivo contiene todos los constituyentes expuestos en las concentraciones indicadas.

Composición del adhesivo	Concentración	
	Preferentemente	De forma particularmente preferente
Epóxido (por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, un sistema de novolaca o una combinación de los mismos)	20-80%	
Endurecedor	1-15%	2-4%
Diglicidileter de butanodiol	2-15%	

10 (continuación)

Composición del adhesivo	Concentración	
	Preferentemente	De forma particularmente preferente
Copolímeros de dieno y/o poliuretanos basados en fenol y/o poliurea o una combinación de los mismos	5-40%	7-15%
Butanodieno-acrilnitrilo aminoterminal	1-15%	4-8%
Butadieno-acrilnitrilo carboxiloterminal	1-15%	4-8%
Dicianodiamida	1-15%	5-11%
Clorotolurona	0-8%	2-4%
Polvo termoplástico	0-7%	0,5-3%
Disolvente (polar o no polar)	0-66%	
Retardante de llama (que contiene halógeno y/o exento de halógeno)	0-30%	
Colorante	0-3%	

**Tabla 1: Composiciones preferentes del adhesivo**

15 La unión de metal y plástico para la producción de las piezas de construcción estructurales híbridas de metal-plástico se realiza mediante unión por inyección del plástico al componente de metal revestido con el adhesivo reticulado previamente.

El revestimiento del componente de metal con el sistema de adhesivo es posible antes o después de la conformación del componente de metal. Típicamente, la conformación del componente de metal se realiza mediante troquelado y embutición profunda de chapas de metal. Son procedimientos de revestimiento posibles el denominado

"revestimiento en bobina" (revestimiento antes de la conformación), pintado por pulverización, pintado por inmersión, revestimiento en polvo (revestimiento después de la conformación). También es posible una aplicación con pincel. Como alternativa se pueden usar los procedimientos de revestimiento en combinación.

5 Como disolvente se pueden usar en el procedimiento de revestimiento los disolventes que se han definido anteriormente. El disolvente sirve para adaptar la viscosidad de la solución para los respectivos procedimientos de revestimiento y disminuir el tiempo de endurecimiento como disolvente reactivo. Además, mediante la funcionalidad se consigue un mayor grado de reticulación. Mediante la configuración de grupos polares con el sustrato se aumenta la fuerza de separación.

10 Si se aplica el sistema de adhesivo antes del troquelado y la embutición profunda de las chapas en el procedimiento de revestimiento en bobina, las piezas de construcción de metal troqueladas y embutidas de forma profunda no están cubiertas con el adhesivo en sus cantos de corte. Posiblemente tampoco están cubiertas con adhesivo en las zonas de gran conformación.

15 Para asegurar la resistencia a la corrosión, por tanto, se requiere proporcionar a las zonas de metal sin adhesivo posteriormente un adhesivo o, bien, inyectar de tal manera con material de plástico que las zonas no cubiertas estén cubiertas con material de plástico, estando adherido el material de plástico en toda la periferia alrededor de las zonas no cubiertas con adhesivo. El recubrimiento por revestimiento en bobina puede realizarse completamente separado en el espacio del troquelado y la embutición profunda. Las chapas revestidas en el procedimiento de revestimiento en bobina se calientan a continuación durante un periodo de tiempo y a una temperatura hasta que se haya conseguido una naturaleza seca y sólida del sistema de adhesivo. El sistema de adhesivo tiene que reticularse  
20 parcialmente hasta que se configure una superficie seca que sea suficientemente resistente frente a daños por manipulación. Después se recortan las chapas y se conforman o troquelan y se conforman en el procedimiento de embutición profunda. A continuación se desengrasan las chapas y después se puede unir mediante inyección el componente de plástico en una herramienta adecuada de moldeo por inyección. Eventualmente puede proporcionarse después a las zonas de metal todavía no protegidas mediante pintado, etc. una protección contra la  
25 corrosión.

En una modificación del procedimiento anterior puede usarse una lámina de embutición profunda para el troquelado y la embutición profunda de las chapas. La lámina de embutición profunda puede aplicarse después del recubrimiento por revestimiento en bobina (después de la reticulación previa del sistema de adhesivo) o directamente antes del troquelado y la embutición profunda de las chapas. Después del troquelado y la embutición  
30 profunda de las chapas se retira la lámina de embutición profunda. Un desengrasado de las chapas no se requiere en este caso. Después se une mediante inyección el componente de plástico en una herramienta adecuada de moldeo por inyección. También en este caso puede requerirse proporcionar en piezas de construcción en riesgo de corrosión a continuación cantos de corte u otras zonas de metal libres una protección contra la corrosión, por ejemplo, mediante un pintado especial.

35 Si se aplica el sistema de adhesivo después de la conformación del componente de metal, por ejemplo, mediante pintado por pulverización, pintado por inmersión, revestimiento en polvo o pintado por inmersión catalítico se puede usar mejor la protección contra la corrosión del sistema de adhesivo. Entonces no existen cantos de corte no protegidos o daños de la capa de adhesivo mediante el procedimiento de conformación. Entonces, la resistencia a la corrosión del sistema de adhesivo no se usa solamente en la zona de la unión del componente de plástico, sino  
40 también en las zonas que no tienen ningún contacto con el componente de plástico. De este modo se puede ahorrar la etapa de trabajo adicional de un pintado del componente de metal. Además, en caso deseado, se pueden ahorrar de forma dirigida zonas que no deben estar cubiertas con el sistema de adhesivo.

La adherencia del sistema de adhesivo al metal puede mejorarse mediante un tratamiento previo adecuado de la superficie de metal, por ejemplo, mediante desengrasado y/o limpieza; mediante un tratamiento mecánico, tal como,  
45 por ejemplo, chorros o cepillos; mediante pasivación; mediante activación eléctrica o física.

Para mejorar la fuerza de adhesión de la superficie del metal puede llevarse a cabo un procedimiento de secado durante 10 a 180 minutos a temperatura ambiente hasta 150 °C, preferentemente al menos durante 20 minutos a 110 °C. Durante este procedimiento de secado se evapora el disolvente usado para el revestimiento y se comienza una primera etapa de la reticulación. En este caso se puede usar un endurecedor, preferentemente del tipo amina.  
50 El objetivo del endurecedor es posibilitar una reacción de adición para la polimerización del epóxido. Además se reduce la fuerza de adhesión de la capa adhesiva/revestimiento para garantizar una estabilidad para la manipulación. Además se produce una fuerte unión con el sustrato (por ejemplo, metal). Esta unión es tan intensa que se impide una eliminación por lavado debido a la envoltura con inyección (por ejemplo, moldeo por inyección). Se forma además de forma temporal una capa de protección contra la corrosión. La polimerización puede llevarse a  
55 cabo con los grupos polares, por ejemplo, del disolvente o mediante apertura de anillo por unión de, por ejemplo, un diepóxido y una diamina.

Después del revestimiento con el sistema de adhesivo puede ser ventajoso tratar posteriormente el revestimiento de adhesivo, por ejemplo, mediante eliminación de gotas, mediante secado o mediante un procedimiento de lavado. A continuación se realiza la unión del adhesivo, es decir, su reticulación parcial hasta la resistencia de manipulación. La temperatura necesaria y el periodo de tiempo dependen del sistema de adhesivo usado, por ejemplo, 100 °C durante 30 segundos o 140 °C durante 40 segundos o 120 °C durante 20 segundos. Generalmente son adecuadas temperaturas entre 80 y 160 °C y tiempos entre 10 segundos y 1 minuto.

Dependiendo del procedimiento de endurecimiento previo (microondas, horno de inducción u horno de aire caliente, particularmente horno de aire caliente), la duración del endurecimiento previo es de 20 segundos a 40 minutos.

El metal revestido con el adhesivo puede enfriarse ahora para el almacenamiento hasta temperatura ambiente o continuar procesándose en el estado calentado. El revestimiento proporciona en este estadio ya una protección contra la corrosión.

El componente de metal revestido con el sistema de adhesivo reticulado previamente se introduce a continuación en una herramienta adecuada de moldeo por inyección. La forma del molde de inyección está adaptada a este respecto a la forma del componente de metal por un lado y a la forma deseada del componente de plástico por otro lado y el componente de metal se introduce de tal manera en el molde de inyección, que la capa de adhesivo está dirigida hacia un volumen libre en el molde de inyección. El molde de inyección puede estar configurado, por ejemplo, de tal manera que se unen mediante inyección estructuras de refuerzo de plástico al componente de metal. Es ventajoso precalentar el molde de inyección a una temperatura definida que depende del sistema de adhesivo. El precalentamiento respalda el comportamiento reactivo a calor del sistema de adhesivo. Como alternativa o adicionalmente se puede precalentar el componente de metal hasta la temperatura de activación del sistema de adhesivo. Un precalentamiento de este tipo puede realizarse, por ejemplo, de forma externa mediante un calefactor de inducción, radiador IR, en un horno, etc. o en el interior de la herramienta de moldeo por inyección (durante o después de la introducción del componente de metal en el molde de inyección), por ejemplo, mediante radiadores de IR. Después se inyecta el material de partida de componente de plástico. La alta temperatura de la masa fundida líquida lleva a cabo la activación térmica y, por norma general, la reacción completa del sistema de adhesivo. El plástico se une de forma permanente al componente de metal. A continuación, la pieza de construcción estructural híbrida generada y la herramienta de moldeo por inyección preferentemente se enfrían para el enfriamiento más rápido y la pieza de construcción estructural híbrida terminada se retira de la herramienta de moldeo por inyección.

Si se usa un sistema de adhesivo con una alta temperatura de activación, puede ser razonable que al moldeo por inyección siga un procedimiento de atemperado de la pieza de construcción estructural para garantizar el endurecimiento completo del sistema de adhesivo y, por tanto, la unión fiable y estable del componente de plástico al componente de metal. Esto también se cumple para zonas revestidas con el sistema de adhesivo a las que no se unió mediante inyección ningún plástico para que esté garantizada de manera fiable la protección contra la corrosión mediante el sistema de adhesivo.

En una forma de realización preferente se consigue mediante el uso de dicianodiamida junto con grupos polares del disolvente un asiento de inmovilización del componente de plástico a unir mediante inyección, tal como PA. El endurecimiento con dicianodiamida se lleva a cabo preferentemente a aproximadamente 150 °C.

En general, el sistema de adhesivo puede proporcionarse sobre toda la superficie o solamente por zonas, además, en un lado o ambos lados sobre las superficies del componente de metal. Una ventaja particular del sistema de adhesivo de acuerdo con la invención consiste en que con una unión solamente en un lado del componente de plástico al componente de metal se consigue una unión segura, que se puede someter a esfuerzo y duradera. La unión es meramente de tipo unión material y no se requieren aseguramientos adicionales mediante una unión con arrastre de forma de metal y plástico. Evidentemente, tales uniones con arrastre de forma pueden proporcionarse de forma adicional cuando no molesten en la pieza de construcción correspondiente, por ejemplo, inyecciones de material de plástico en pasos del componente de metal.

Ya que para la unión de metal y plástico es suficiente una conexión por unión material en un lado mediante el sistema de adhesivo, no se perjudica de ningún modo en su aspecto la superficie exenta de plástico del componente de metal. Esta superficie del componente de metal puede usarse, por tanto, como superficie visible, por ejemplo, decorativa, con óptica de metal o barniz. Durante el procesamiento de una pieza de construcción estructural de este tipo con superficie visible de metal, esta superficie visible de metal (con un lado posterior tratado respectivamente con adhesivo del componente de metal) puede encontrarse en distintos estadios de procesamiento. Por ejemplo, puede estar cepillada, laminada de forma fina, pulida, estar barnizada con barniz transparente resistente a rayado o con nanobarniz; puede estar tratada de forma final con barniz de cubrimiento; o puede estar tratada con una base. En este caso se barniza la pieza de construcción estructural terminada finalmente con el barniz de cubrimiento. De esta forma se consigue también la protección de los cantos de corte. Para la protección de la superficie visible de metal durante el procesamiento, por ejemplo, durante el moldeo por inyección, es razonable cubrir la superficie visible de metal con una lámina de protección. La lámina de protección se retira como pronto después del moldeo

por inyección.

Además de la posibilidad de crear una superficie visible de metal ópticamente no afectada, las piezas de construcción estructurales híbridas de acuerdo con la invención ofrecen numerosas ventajas adicionales: se pueden someter a esfuerzo estática y dinámicamente; se pueden exponer a fuerza o par de torsión; ofrecen seguridad contra fallo a lo largo de toda la vida útil de la pieza de construcción estructural; son adecuadas para piezas relevantes para la seguridad; tienen un peso reducido, sin embargo, una alta resistencia a flexión y torsión; están bien protegidas contra la corrosión; y también son adecuadas para piezas de construcción móviles.

Las piezas de construcción estructurales híbridas de acuerdo con la invención se aplican, por ejemplo, en la construcción de vehículos; además, en la construcción de aviones, en la astronáutica y en submarinos, como carcasas de aparatos pequeños de motores, por mencionar solamente unos pocos.

La invención se refiere particularmente a piezas de construcción de carrocería para carrocerías de vehículos, que presentan una pieza de construcción estructural híbrida de acuerdo con la invención. Se señala que las características individuales explicadas a continuación para la pieza de construcción de carrocería, que se refieren particularmente a la estructura de la pieza de construcción de carrocería y de la pieza de construcción estructural correspondiente, por sí mismas y particularmente sin las características de la reivindicación 1 o de la reivindicación 8 o con solamente una parte de estas características se consideran inventivas. En el caso de piezas de construcción estructurales y piezas de construcción de carrocería en particular, el peso desempeña un papel considerable. Por otro lado, las cargas a absorber por la pieza de construcción son considerables y se plantean requisitos considerables particularmente también a la durabilidad de las piezas de construcción. Por tanto, a pesar del estado de la técnica que se ha explicado anteriormente en la construcción de carrocerías en vehículos y particularmente en turismos se usa la forma de construcción de chapas convencional de dos capas prácticamente de forma exclusiva. Se ha demostrado a lo largo de los años que esta forma de construcción es económica, estable y fiable y se continúa usando a pesar de la desventaja del peso. Con la pieza de construcción estructural de acuerdo con la invención se crea la condición para una pieza de construcción de carrocería que, con respecto a los costes y la fiabilidad, es comparable a piezas de construcción de carrocería de la forma de construcción de chapa de doble capa, que, por otro lado, sin embargo, permite un considerable ahorro de peso.

La pieza de construcción de carrocería puede presentar una pieza de construcción estructural de acuerdo con la de la presente invención o una pieza de construcción estructural producida de acuerdo con la presente invención, que representa una estructura de soporte híbrida para la pieza de construcción de carrocería.

La pieza de construcción de carrocería o la pieza de construcción estructural puede estar estructurada de acuerdo con la forma de construcción convencional, estando prevista una chapa pintada en la superficie visible. Sin embargo, es más apropiado apartarse de esta forma de construcción convencional y no proporcionar el componente de metal o la chapa en la superficie del lado visible. Entonces es posible construir la pieza de construcción correspondiente de tal manera que el componente de metal solamente esté presente donde se necesite por motivos de resistencia. De este modo se puede ahorrar un peso adicional.

A la estructura de soporte híbrida puede estar conectado un elemento de revestimiento. El elemento de revestimiento puede estar producido a partir de material de plástico particularmente en el procedimiento de moldeo por inyección. El elemento de revestimiento puede pintarse posteriormente, por ejemplo, en el paso de la pieza de construcción de carrocería con el resto de la carrocería los procesos de pintado habituales, también se puede usar un material de plástico coloreado de forma correspondiente.

El elemento de revestimiento puede ser también una pieza de construcción estructural con una superficie visible de metal. Ya que en una pieza de construcción estructural de este tipo con superficie visible de metal el componente de metal sirve en primera línea a fines ópticos, el material de metal correspondiente puede estar configurado de manera relativamente delgada, de tal manera que las piezas de construcción de carrocería correspondientes, que ópticamente en la práctica no se diferencian de las piezas de construcción de carrocería convencionales, posibiliten a pesar de esto un ahorro de peso. Generalmente, la estructura de soporte híbrida puede estar prevista situada en el interior en la pieza de construcción de carrocería, no visible o visible sólo parcialmente. Es particularmente posible proporcionar revestimientos a ambos lados. Con una aplicación de este tipo que se encuentra en el interior de la estructura de soporte híbrida son posibles inyecciones a través de la pieza de construcción de chapa particularmente en las zonas visibles. El componente de metal o la pieza de construcción de chapa de la estructura de soporte híbrida puede estar configurado también como pieza de construcción visible. Los refuerzos mediante plástico unido mediante inyección son posibles entonces respectivamente sólo en el lado opuesto al lado visible o solamente son posibles en zonas cubiertas, siendo posibles también las inyecciones solamente en las zonas cubiertas. A este respecto, la chapa puede estar dispuesta en el lado externo y el lado interno puede estar revestido. La chapa puede estar dispuesta también en el lado interno y el lado externo puede estar revestido. Las correspondientes chapas se pueden pintar antes del procedimiento de inyección de plástico o pueden pintarse después del procedimiento de inyección de plástico. En el caso de que se pinten antes del procedimiento de inyección de plástico puede ser

apropiado aplicar una lámina de protección que se retira después de la unión mediante inyección del plástico o después del montaje de la pieza de construcción de carrocería.

5 En el componente de plástico de la pieza de construcción estructural pueden estar moldeados alojamientos para las piezas de montaje. A este respecto, los alojamientos pueden estar previstos en la estructura de soporte híbrida y/o un elemento de revestimiento. Es particularmente adecuado configurar los alojamientos de tal manera que las correspondientes de piezas de montaje estén alojadas de forma firme después de la unión de los elementos de revestimiento con la estructura de soporte híbrida sin que se requiera ninguna fijación adicional. Para esto puede ser particularmente adecuado proporcionar elementos de apoyo que ejerzan mediante una configuración adecuada mediante escotaduras y/o zonas de debilitamiento una pre-tensión sobre la pieza de montaje en el estado montado, 10 de tal manera que la misma esté enclavada en el estado montado.

Figura 1: vista superior sobre una pieza de construcción estructural de acuerdo con la invención

La Figura 1 muestra una chapa (1), a la que está unida mediante inyección un techo interior (2) en forma de un componente de plástico.

## REIVINDICACIONES

1. Pieza de construcción estructural, que comprende: un componente de metal, un componente de plástico unido mediante inyección al componente de metal en el procedimiento de moldeo por inyección y un sistema de adhesivo que une el componente de metal y el componente de plástico, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo está compuesto de un adhesivo de plástico o de un adhesivo de plástico en combinación con una imprimación, siendo el adhesivo de plástico un poliéster, un poliuretano o un epóxido, estando modificado con un dieno y/o un polieno y estando completamente reticulado o parcialmente reticulado.
2. Pieza de construcción estructural de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el adhesivo de plástico es una resina epoxi basada en bisfenol A /bisfenol B y/o bisfenol C y/o bisfenol F.
3. Pieza de construcción estructural de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el adhesivo de plástico es una resina epoxi basada en éter de diglicidilo de bisfenol A o novolaca de epoxi cresol.
4. Pieza de construcción estructural de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo está modificado mediante unión covalente de un dieno, particularmente de un 1,3-dieno.
5. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo está modificado mediante inclusión física de un dieno y/o un polieno, particularmente de goma.
6. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la parte de dieno y/o polieno en el sistema de adhesivo es del 1 al 30% en peso, preferentemente del 3 al 10% en peso.
7. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo además está modificado mediante silanos modificados con alquilo y/o arilo de la fórmula general HO-Si(R)(R')(R''), pudiendo ser los restos R, R' y R'' iguales o pudiendo estar modificados parcialmente o todos de forma diferente con grupos alquilo y/o arilo, llevando los grupo alquilo y/o arilo grupos funcionales, tales como COOH, OH, NH<sub>2</sub>.
8. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo contiene un endurecedor.
9. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo contiene un reforzante de la resistencia a impacto.
10. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo contiene un endurecedor latente.
11. Pieza de construcción estructural de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo contiene un acelerador para el endurecedor latente.
12. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el sistema de adhesivo contiene un polvo termoplástico.
13. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** el componente de plástico está compuesto de un material de plástico que está seleccionado entre polipropileno, poliamida, combinados de poliamida-poli(óxido de fenileno), combinados de poliamida-poliestireno, poliftalamida, poli(sulfuro de propileno) y polisulfona.
14. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** el componente de plástico presenta un material de plástico reforzado con fibra.
15. Pieza de construcción estructural de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada porque** presenta una superficie visible de metal con óptica de metal o con óptica de barniz.
16. Procedimiento para la producción de una pieza de construcción estructural que presenta un componente de metal y un componente de plástico, que presenta las siguientes etapas:
- proporcionar el componente de metal, estando el componente de metal revestido en un lado o en todos los lados con un sistema de adhesivo endurecido previamente,
  - introducir el componente de metal revestido con el sistema de adhesivo endurecido previamente en un molde de inyección de una herramienta de moldeo por inyección de tal manera que la capa de adhesivo endurecida previamente esté orientada hacia un volumen libre en el molde de inyección,

- (c) moldear por inyección el componente de plástico sobre el componente de metal, endureciendo adicionalmente el sistema de adhesivo,

5 **caracterizado porque** como sistema de adhesivo se usa un sistema de adhesivo compuesto de un adhesivo de plástico o de un adhesivo de plástico en combinación con una imprimación, siendo el adhesivo de plástico un epóxido o un poliuretano o un poliéster y estando modificado con un dieno y/o un polieno.

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** el componente de metal se reviste antes de la etapa (a) mediante pintado por pulverización o pintado por inmersión o revestimiento de polvo o pintado por inmersión catalítico o mediante revestimiento en bobina con el sistema de adhesivo.

10 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** el sistema de adhesivo antes de la etapa (a) se endurece previamente a una temperatura de 100 a 140 °C durante una duración de 20 a 40 segundos.

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 18, en el que se precalienta el molde de inyección antes de la etapa (b) y/o el componente de metal antes de la etapa (c) hasta una temperatura predeterminada.

15 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 19, en el que se realiza en la etapa (c) un endurecimiento completo del sistema de adhesivo.

21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 20, en el que la pieza de construcción estructural se recuece después de la etapa (c) para el endurecimiento completo del sistema de adhesivo.

20 22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 21, en el que el componente de plástico se aplica mediante inyección en forma de un revestimiento.

23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 21, en el que el componente de plástico se aplica mediante inyección en forma de estructuras de refuerzo.



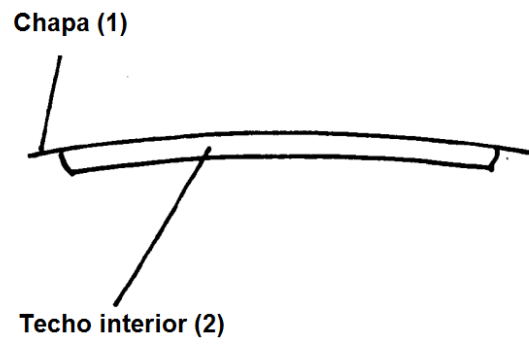


Figura 1