

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 073**

51 Int. Cl.:
B29C 45/14 (2006.01)
B32B 15/06 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 25/08 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01)
C09J 107/00 (2006.01)
C09J 109/00 (2006.01)
C09J 109/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09772183 .1**
96 Fecha de presentación: **03.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2293916**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2011**

54 Título: **Masas adhesivas termoactivables para aumentar la resistencia de la unión entre plástico y metales en piezas de moldeo por inyección**

30 Prioridad:
03.07.2008 DE 102008031196

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.11.2012

73 Titular/es:
TESA SE (100.0%)
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE

72 Inventor/es:
HUSEMANN, MARC y
KOOP, MATTHIAS

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 391 073 T3

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

DESCRIPCIÓN

Masas adhesivas termooactivables para aumentar la resistencia de la unión entre plástico y metales en piezas de moldeo por inyección.

5 Se describe un método para elaborar una pieza que al menos parcialmente es de metal y al menos en ciertas partes está rodeada por un plástico, de modo que entre plástico y metal haya un promotor de adherencia. Como promotor de adherencia se utiliza una masa adhesiva termooactivable. El método establece que primero se aplique la masa adhesiva termooactivable sobre el metal, luego se proyecta el plástico encima y mediante este proceso se inicia la reacción de reticulación de la masa adhesiva termooactivable, con lo cual se pueden conseguir unas uniones muy resistentes entre plástico y metal.

15 Las patentes WO 20061128629 A, WO 2006/131214 A y WO 20071012656 A tratan del pegado de piezas metálicas sobre plásticos mediante masas adhesivas termooactivables. La patente DE 78 08 296 U describe un tambor filtrante de metal, recubierto con un material polimérico, que se caracteriza porque el recubrimiento consta de varias capas alternadas de goma dura y goma blanda, con una capa final de un termoplástico o duroplástico, si es preciso. Entre dichas capas se pueden intercalar ligantes. En ninguno de los citados documentos se aplican métodos de moldeo por inyección.

20 La producción de piezas mediante moldeo por inyección se conoce desde hace mucho tiempo. Con este método se fabrican básicamente piezas de plástico a partir de masas de moldeo. Las masas moldeables - por ejemplo en forma de polvo o granulado - se plastifican mediante una máquina de moldeo por inyección y se inyectan a presión elevada en la cavidad del molde de la máquina. Las típicas máquinas de moldeo por inyección constan de una unidad de inyección que comprende un cilindro con calefacción, un pistón o husillo, así como un depósito de alimentación y un grupo de accionamiento que dosifica la masa moldeable, la plastifica y la inyecta en el molde cerrado. Además la máquina de moldeo por inyección comprende una unidad de cierre, que cierra y abre el molde.

30 Otra ventaja del método de moldeo por inyección es la posibilidad de unir varios componentes en una sola etapa de operación, adhiriendo entre sí materiales iguales o distintos. En este sentido cabe señalar la tecnología híbrida y las tecnologías de inserción ("insert") y encastre ("outsert"), que permiten introducir estructuras metálicas en un molde de inyección. De este modo es posible inyectar termoplásticos sobre estructuras metálicas o alrededor de ellas.

35 La tecnología de inserción designa la inclusión de piezas metálicas en piezas moldeadas. Las piezas adicionales, por ejemplo casquillos roscados, se introducen en el molde y a continuación se inyecta la masa de plástico a su alrededor. Se inyectan directamente p.ej. insertos como rodamientos de bolas, soportes de chapa o componentes eléctricos. La parte de plástico predomina en peso y volumen sobre la de metal.

40 Al contrario que la tecnología de inserción, la tecnología de encastre se basa en una pletina soporte introducida en el molde, casi siempre metálica, que debe cumplir grandes requisitos de estabilidad dimensional, rigidez y resistencia. En unos agujeros de recepción troquelados en esta pletina soporte pueden inyectarse luego positivamente diversos elementos funcionales como rodamientos, raíles guía, juntas a presión, topes y roscas.

45 Los productos híbridos de plástico-metal moldeados por inyección se benefician sinérgicamente de las propiedades de los componentes de la unión, lo cual permite la fabricación racional de estructuras ligeras multifuncionales. El objetivo de esta técnica es la combinación de las ventajas de cada grupo de materiales. Así p.ej. se pueden reforzar perfiles de chapa metálica por superposición de estructuras adecuadas de plástico, combinando la ventaja del bajo peso específico del componente plástico con las propiedades del componente metálico relevantes para la aplicación correspondiente. Para aumentar la capacidad de carga mecánica de las estructuras híbridas hay que procurar que la transmisión y distribución de fuerzas entre los componentes sea óptima. A tal fin, una posibilidad es que la masa de plástico fundido penetre en los orificios de la pieza metálica, formando ahí una unión firme y duradera.

50 En general estas piezas se usan, p.ej., para fabricar elementos de la carrocería del automóvil, como partes frontales, o clavijas insertadas en cajas de conectores, así como conmutadores. Una nueva tendencia es el uso en teléfonos móviles. Para esta aplicación, se tiende en los últimos años a realizar diseños cada vez más planos. Por tanto los plásticos empleados para ello deben satisfacer exigencias cada vez mayores y en consecuencia tienen que ser más duros, lo cual puede lograrse mediante nuevas formulaciones de polímeros o mediante refuerzos metálicos dentro de estos plásticos.

60 Pero estos materiales con refuerzo metálico, imprescindiblemente necesarios, no son tan fáciles de producir. Con los métodos de fabricación antes citados, cuando la masa fundida de plástico entra en contacto con el metal se forma en la interfase una superficie de plástico cuya temperatura es claramente inferior a la del termoplástico. Se forma por tanto una piel delgada de termoplástico enfriado, pero esta capa tiene muy mala adherencia sobre el metal. Luego al enfriarse el molde de inyección disminuye el volumen de la pieza. Esta contracción de volumen produce a su vez una tensión que desprende, al menos parcialmente, el plástico del metal. Entonces entra aire entre el metal y el plástico, reduciendo aún más la adherencia. Con esta adherencia defectuosa apenas pueden ejercerse esfuerzos de tracción y corte entre plástico y metal.

65 Otro problema son los distintos coeficientes de dilatación térmica entre el metal y el plástico, lo cual puede ser un inconveniente durante el proceso de fabricación, porque en él aparecen de nuevo tensiones entre metal y plástico.

También puede ser problemática la aplicación, cuando la pieza es sometida brevemente a diferentes temperaturas y como consecuencia se producen tensiones.

En el estado técnico hay un recurso para minimizar resquicios entre metal y plástico, que consiste en introducir masas de colada a base de siliconas o resinas epoxi en la hendidura entre el metal y el plástico. Dichas masas pueden fluir y endurecerse y en condiciones óptimas producir una adhesión entre metal y plástico.

Otra solución del estado técnico es la aplicación de adhesivos termofusibles sobre el metal con efecto sellador. En este caso el adhesivo termofusible se adhiere sobre el metal y a continuación el plástico inyectado alrededor de la pieza se adhiere al adhesivo termofusible. No obstante este método tiene el inconveniente de que los adhesivos termofusibles no están reticulados y por lo tanto tienen una resistencia limitada a los disolventes y al calor.

La patente DE 295 20 505 U describe un método de moldeo por inyección que consiste en inyectar plástico sobre un metal. Se propone una capa de elasticidad duradera entre los materiales, que puede ser autoadherente. En este documento no se revela ninguna capa que resulte adherente por activación térmica.

El uso de recubrimientos termoplásticos para sustratos metálicos es conocido a través de la patente US 6,494,983. Aquí se recubren depósitos de acero con una capa de material termoplástico en lugar de un revestimiento de PVC. Sin embargo el termoplástico no es impermeable a la difusión y por tanto el metal subyacente se puede corroer en presencia de medios agresivos. Como protección anticorrosiva el metal va provisto de una capa duroplástica, sobre la cual no se adhiere el termoplástico. Por ello se añade algo de termoplástico en polvo al duroplasto, para que con el subsiguiente recubrimiento de plástico haya adhesión entre la capa de protección anticorrosiva y el plástico.

En la patente WO 2005 061203 se describe un desarrollo de esta forma. Se trata de un método en el cual se prevé un promotor de adherencia termoplástico entre el plástico y la capa metálica. El promotor de adherencia posee una elasticidad que permite compensar tensiones entre el metal y el plástico. Además tiene una temperatura de fusión igual o inferior a la del plástico. El promotor de adherencia termoplástico puede estar formado por una o dos capas. En el método descrito ya se describen, no obstante, desventajas inherentes. Así, los termoplastos preferentemente usados como promotores de adherencia tienden a absorber agua, por cual durante el recubrimiento con el plástico fundido se forma vapor de agua, que a su vez provoca inclusiones de aire, minimizando la adherencia entre el metal y el plástico. Por consiguiente los termoplastos deben protegerse de la humedad y del oxígeno con una campana de gas inerte. Otra desventaja es la mala estabilidad dimensional de los promotores de adherencia termoplásticos en caso de adhesión parcial. En estado fundido los promotores de adherencia termoplásticos tienen una viscosidad muy baja. Entonces, al enfriar la pieza moldeada por inyección, la contracción de volumen produce una presión interna que provoca el rebosamiento del promotor de adherencia termoplástico. Además puede resultar de ello una distribución irregular del promotor de adherencia termoplástico. Otro inconveniente del promotor de adherencia termoplástico para obtener uniones de gran resistencia es su dureza, lo cual se refiere también a los duroplastos citados y es especialmente crítico en el campo de los teléfonos móviles. En este caso se lleva a cabo una serie de pruebas de caída, en las cuales el promotor de adherencia entre el metal y la unión del plástico debe presentar buenas propiedades de amortiguación y elasticidad.

Dichas desventajas ponen de manifiesto la necesidad de mejorar este tipo de moldeo por inyección con uniones metal/plástico.

Sorprendentemente se ha encontrado que estos métodos de moldeo por inyección se pueden mejorar claramente con el empleo de masas adhesivas específicas, termoactivables, como promotores de adherencia entre el metal y el plástico.

La presente invención se refiere a un método para elaborar una pieza constituida, al menos en parte, por metal, según el cual

- primero se recubre una pieza metálica, al menos por zonas, con un promotor de adherencia formado por un material elástico termoactivable compuesto de
 - al menos 30% en peso, máximo 70% en peso, de un componente de caucho natural y/o sintético,
 - al menos 30% en peso, máximo 70% en peso, de al menos un componente resínico reactivo escogido del grupo formado por resinas epoxi, resinas Novolak, resinas melamínicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas fenólicas, resinas fenólicas tipo resol, poliisocianatos, para que el componente resínico reactivo inicie por encima de 120°C una reacción de reticulación consigo mismo, con otras resina reactivas o con el caucho natural y/o sintético,
 - de modo que el promotor de adherencia sea termoactivable, para adquirir pegajosidad mediante aporte de calor,
- la pieza metálica provista del promotor de adherencia se recubre, como mínimo parcialmente, con una capa de termoplástico mediante un proceso de moldeo por inyección con aporte de calor,
- con lo cual el del promotor de adherencia se activa y se adhiere sobre la pieza metálica y el termoplástico, y por tanto forma una unión continua entre la parte metálica y la capa de plástico.

Así se obtiene una pieza constituida por metal, al menos en parte, sobre cuyas zonas metálicas se ha inyectado, al

menos parcialmente, una capa de termoplástico, que lleva entre la capa termoplástica y la zona metálica, al menos en ciertas áreas, una capa promotora de adherencia formada por un material elástico termoactivable, al menos en su cara dirigida a la capa de plástico, mediante la cual se forma una unión continua entre la zona metálica y la capa de plástico, estando el promotor elástico de adherencia compuesto de

- 5 • al menos 30% en peso, pero máximo 70% en peso, de un componente de caucho natural y/o sintético,
- al menos 30% en peso, pero máximo 70% en peso, de un componente de resina reactiva que a temperaturas por encima de 120°C inicia una reacción de reticulación consigo misma, con otras resinas reactivas o con el caucho natural y/o sintético.

10 Las reivindicaciones secundarias se refieren a otras formas de ejecución ventajosas de la presente invención. En una forma de ejecución preferida de la presente invención, el componente de resina reactiva también tiene la capacidad de reaccionar químicamente con el plástico transformado durante el proceso de moldeo por inyección.

Promotor de adherencia elástico termoactivable

15 Los promotores de adherencia elásticos termoactivables pueden subdividirse en dos categorías:

- a) promotores de adherencia basados en cauchos naturales
- b) promotores de adherencia basados en cauchos sintéticos

20 Para los promotores de adherencia basados en caucho natural, éste se muele hasta un peso molecular (ponderal) no inferior a 100.000 Dalton, aproximadamente, con preferencia no inferior a 500.000 Dalton, y se aditiva.

Con caucho como material de partida para el promotor de adherencia existen amplias posibilidades de variación. También se pueden mezclar cauchos naturales con cauchos sintéticos.

25 Como caucho natural pueden emplearse en principio todos los tipos disponibles, por ejemplo crepé, RSS, ADS, TSR o CV, según el nivel de pureza y de viscosidad requerido.

El caucho o cauchos sintéticos pueden escogerse preferentemente del grupo formado por los cauchos de estireno-butadieno copolimerizados estadísticamente (SBR), los cauchos de butadieno (BR), los poliisoprenos sintéticos (IR), los cauchos de butilo (IIR), los cauchos de butilo halogenados (XIIR), los cauchos nitrílicos o los cauchos acrílicos (ACM).

30 Pero evidentemente, para preparar masas adhesivas también se pueden usar todos los demás cauchos naturales y sintéticos conocidos del especialista, como los que figuran p.ej. en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [*Manual tecnológico de adhesivos de contacto*] de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

35 En una forma de ejecución muy preferida el promotor de adherencia está basado en caucho nitrílico o en cauchos de nitrilo-butadieno.

Se pueden obtener cauchos de nitrilo-butadieno bajo las marcas Europrene[®] de Eni Chem, o Krynac[®] y Perbunan[®] de Bayer, o Breon[®] y Nipol[®] de Zeon. Hay cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados como el Therban[®] de Bayer y el Zetpol[®] de Zeon. Los cauchos de nitrilo-butadieno se polimerizan en caliente o en frío. En general los tipos formulados en caliente poseen un mayor grado de ramificación, lo cual suele influir positivamente en la resistencia de la unión. Estos tipos forman parte preferiblemente del promotor de adherencia de la presente invención.

45 En una forma muy preferida de la presente invención los cauchos nitrílicos presentan un contenido del 18 al 51% en peso de acrilonitrilo. Para evitar una separación total de fases con las resinas reactivas la proporción de acrilonitrilo debería ser mayor del 18% en peso respecto al contenido total.

Otro criterio para el caucho nitrílico es la viscosidad Mooney. Como debe garantizarse que quede una flexibilidad elevada para el proceso de moldeo por inyección, la viscosidad Mooney debería estar por debajo de 100 (Mooney ML 1+4 a 100°C). Para lograr una estabilidad dimensional suficientemente alta la viscosidad Mooney debería estar por encima de 50 (Mooney ML 1+4 a 100°C). Como ejemplos comerciales de estos cauchos nitrílicos cabe citar p.ej. el Nipol[®] N917, de la firma Zeon Chemicals.

55 Los cauchos de nitrilo-butadieno carboxilados, aminados, epoxidados o terminados en metacrilato pueden usarse como componentes adicionales. Estos elastómeros tienen con especial preferencia un peso molecular $M_w < 20.000$ g/mol y una proporción de acrilonitrilo de 5% en peso hasta 30% en peso. Para lograr una miscibilidad óptima la proporción de acrilonitrilo debería ser mayor del 5% en peso respecto al contenido total de elastómero.

Como ejemplos comerciales de estos cauchos nitrílicos terminados cabe citar los tipos Hycar[®] de la firma Noveon. Como cauchos de nitrilo-butadieno terminados con grupos carboxilo se usan preferiblemente cauchos con un índice de ácido carboxílico de 15 hasta 45, muy preferiblemente de 20 hasta 40. El índice de ácido carboxílico se expresa como el valor en miligramos de KOH necesarios para neutralizar completamente el ácido carboxílico.

60 Como cauchos de nitrilo-butadieno terminados con grupos amino se usan con especial preferencia cauchos con un valor amínico de 25 hasta 150, con mayor preferencia de 30 hasta 125. El valor amínico se refiere al equivalente de amina determinado por valoración con HCl en solución etanólica. El valor amínico se expresa como el equivalente de amina por 100 gramos de caucho, pero al final se divide por 100.

65 La proporción de resinas reactivas en el promotor de adherencia oscila entre 70 y 30% en peso. Un grupo muy

ES 2 391 073 T3

preferido comprende resinas epoxi. El peso molecular de las resinas epoxi varía desde 100 g/mol hasta un máximo de 10000 g/mol para las resinas epoxi poliméricas.

5 Las resinas epoxi comprenden por ejemplo el producto de reacción de bisfenol A y epíclorhidrina, epíclorhidrina, éster de glicidilo, el producto de reacción de epíclorhidrina y p-amino-fenol.

10 Ejemplos comerciales preferidos son p.ej. Araldite[®] 6010, CY-281[®], ECN[®] 1273, ECN[®] 1280, MY 720, RD-2 de Ciba Geigy, DER[®] 331, DER[®] 732, DER[®] 736, DEN[®] 432, DEN[®] 438, DEN[®] 485 de Dow Chemical, Epon[®] 812, 825, 826, 828, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1004, 1031, etc. de Shell Chemical y HPT[®] 1071, HPT[®] 1079 también de Shell Chemical.

Como ejemplos comerciales de resinas epoxi alifáticas cabe citar p.ej. dióxidos de vinilciclohexano como ERL-4206, ERL-4221, ERL 4201, ERL-4289 o ERL-0400 de Union Carbide Corp.

15 Como resinas Novolak se pueden emplear p.ej. los tipos Epi-Rez[®] 5132 de Celanese, ESCN-001 de Sumitomo Chemical, CY-281 de Ciba Geigy, DEN[®] 431, DEN[®] 438, Quatrex 5010 de Dow Chemical, RE 305S de Nippon Kayaku, Epiclon[®] N673 de DaiNippon Ink Chemistry o Epicote[®] 152 de Shell Chemical.

20 Como resinas reactivas también pueden usarse resinas de melanina, como p.ej. Cymel[®] 327 y 323 de Cytec.

Asimismo se pueden usar como resinas reactivas las de tipo terpenofenólico, como p.ej. NIREZ[®] 2019 de Arizona Chemical.

25 Asimismo, en otra forma de ejecución preferida, como resinas reactivas también se pueden usar resinas fenólicas, como p.ej. YP 50 de Toto Kasei, PKHC de Union Carbide Corp. y BKR 2620 de Showa Union Gosei Corp. Además, como resinas reactivas también se pueden utilizar resinas fenólicas tipo resol, incluso en combinación con otras resinas fenólicas.

30 También pueden usarse como resinas reactivas poliisocianatos, como p.ej. Coronate[®] L de Nippon Polyurethan Ind., Desmodur[®] N3300 o Mondur[®] 489 de Bayer.

35 En otra forma de ejecución del promotor de adherencia se emplean resinas adicionales para aumentar la adhesión (resinas taquificantes), de manera muy ventajosa hasta una proporción del 20% en peso respecto a la mezcla total del promotor de adherencia.

40 Como resinas taquificantes pueden añadirse sin excepción todas las resinas adherentes conocidas y descritas en la literatura. Como productos representativos cabe mencionar las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales, las resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas, las resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como resinas de C5 y C9 y otras resinas de hidrocarburo. Se puede usar cualquier combinación de estas y otras resinas para ajustar a medida las propiedades de la masa adhesiva resultante. En general se pueden usar todas las resinas compatibles (solubles) con los cauchos naturales o sintéticos, siendo especialmente idóneas todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquilaromáticas, las resinas de hidrocarburo basadas en monómeros puros, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, las resinas de hidrocarburo funcionales, así como las resinas naturales. Cabe señalar expresamente el nivel de conocimientos expuesto en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [*Manual tecnológico de adhesivos de contacto*] de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

50 Para acelerar la reacción entre las resinas reactivas o entre ellas y el caucho natural y/o sintético también se pueden agregar opcionalmente reticulantes y acelerantes a la mezcla.

55 Como acelerantes son adecuados p.ej. los imidazoles, que pueden adquirirse en el comercio bajo las marcas 2M7, 2E4MN, 2PZ-CN, 2PZCNS, P0505, L07N de Shikoku Chem. Corp. o Curezol 2MZ de Air Products. Además sirven como reticulantes las adiciones de HMTA (hexametilentetraamina). Para reticular epóxidos también puede añadirse dicianidamida. Como componentes reticulantes también son apropiados los derivados de anhídrido maleico bi- o multifuncionales.

Como acelerantes también pueden emplearse aminas, sobre todo aminas terciarias.

60 Además de resinas reactivas también se pueden emplear plastificantes. En tal caso, según una forma de ejecución preferida de la presente invención, plastificantes a base de poliglicoléteres, poli(óxido de etileno), ésteres fosfóricos, ésteres alifáticos de ácidos carboxílicos y ésteres de ácido benzoico. Asimismo se pueden usar ésteres aromáticos de ácidos carboxílicos, dioles macromoleculares, sulfonamidas y ésteres de ácido adípico.

65 También se pueden agregar opcionalmente cargas (p.ej. fibras, negro de humo, óxido de cinc, dióxido de titanio, creta, esferas de vidrio macizas o huecas, microesferas de otros materiales, sílice, silicatos), agentes de nucleación, agentes espumantes, aditivos para reforzar la adhesión y termoplastos, coadyuvantes de mezcla y/o antioxidantes,

p.ej. en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de agentes fotoprotectores.

En otra forma de ejecución preferida se emplean otros aditivos, como p.ej. polivinilformal, cauchos de poliacrilato, cauchos de cloropreno, cauchos de etileno-propileno-dieno, cauchos de metil-vinil-silicona, cauchos de fluoro-silicona, cauchos de copolímeros de tetrafluoretileno-propileno, cauchos de butilo.

Los polivinilbutiral se pueden adquirir bajo las marcas comerciales Butvar[®] de Solucia, Pioloform[®] de Wacker y Mowital[®] de Kuraray. Los cauchos de poliacrilato se pueden adquirir bajo la marca comercial Nipol AR[®] de Zeon. Los cauchos de cloropreno con la marca comercial Baypren[®] de Bayer. Los cauchos de etileno-propileno-dieno con las marcas comerciales Keltan[®] de DSM, Vistalon[®] de Exxon Mobile y Buna EP[®] de Bayer. Los cauchos de metil-vinil-silicona con las marcas comerciales Silastic[®] de Dow Corning y Silopren[®] de GE Silicones. Los cauchos de fluoro-silicona con la marca comercial Silastic[®] de GE Silicones. Los cauchos de butilo con la marca comercial Esso Butyl[®] de Exxon Mobile. Los polivinilformal con la marca comercial Formvar[®] de Ladd Research.

En otra forma de ejecución preferida se incorporan aditivos como p.ej. materiales termoplásticos del grupo formado por los siguientes polímeros: poliuretanos, poliestireno, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliésteres, poli(cloruro de vinilo) rígido, poli(cloruro de vinilo) flexible, polioximetileno, polibutilentereftalato, policarbonatos, polímeros fluorados como p.ej. politetrafluoretileno, poliamidas, acetatos de etileno-vinilo, poli(acetato de vinilo), poliimidas, poliéteres, copoliimidas, copoliésteres, poliolefinas como p.ej. polietileno, polipropileno, polibuteno, poliisobuteno y poli(met)acrilato. Esta relación no pretende de ningún modo ser exhaustiva.

La fuerza adhesiva del promotor de adherencia se puede incrementar mediante con otros aditivos más selectivos. Así p.ej. también se pueden usar copolímeros de poliimina o de poli(acetato de vinilo) como aditivos intensificadores de la fuerza adhesiva.

Para su uso como promotores de adherencia, las formulaciones de masas adhesivas arriba descritas se hallan en forma de láminas o en forma disuelta. Para su manipulación en el proceso de moldeo por inyección puede resultar ventajoso que los promotores de adherencia estén aplicados sobre toda la superficie de un papel o una lámina de separación. A temperatura ambiente el promotor de adherencia es poco pegajoso y debe activarse mediante calor. El aporte de calor lleva el promotor de adherencia al estado pegajoso y, en una forma de ejecución muy preferida, inicia una reacción de reticulación de las resinas reactivas. Para usar los promotores de adherencia anteriormente descritos según la presente invención, es además necesario que dichos promotores tengan una temperatura de activación inferior a la temperatura de fusión $T_{S,A}$ del plástico transformado en el proceso de moldeo por inyección. Como temperatura de activación se define aquella a la cual el promotor de adherencia presenta pegajosidad. En el caso de que el promotor de adherencia solo tenga una temperatura de transición vítrea estadística $T_{G,A}$, ésta debe ser también inferior a la temperatura de fusión $T_{S,A}$ del plástico transformado en el proceso de moldeo por inyección. En el caso de que el promotor de adherencia presente varias temperaturas de transición vítrea estadísticas $T_{G,A}$, en un proyecto debería ser inferior a la temperatura de fusión $T_{S,A}$ del plástico transformado en el proceso de moldeo por inyección, al menos, la temperatura de transición vítrea estadística $T_{G,A}$ más baja, pero con especial preferencia al menos 2 de las temperaturas de transición vítrea estadísticas $T_{G,A}$.

Para el proceso de la presente invención puede ser ventajoso que el promotor de adherencia se estampe en forma de film sobre una hoja o papel separador. En una forma de ejecución preferida el grosor del film varía entre 10 μm y 10 mm, con mayor preferencia entre 25 μm y 1 mm.

El promotor de adherencia se puede preparar a partir del producto disuelto o fundido. Para aplicarlo como una capa laminar también puede partirse del producto disuelto o fundido.

Métodos

Como métodos elegidos se emplean preferentemente las técnicas híbridas o de inserción y encastré en el proceso de moldeo por inyección. Como máquina transformadora se puede usar p.ej. una prensa Arburg Allrounder V.

En una primera etapa se incorpora a las piezas metálicas el promotor de adherencia termoactivable. En una forma de ejecución las piezas metálicas se revisten - p.ej. cubriendo toda la superficie - con el promotor de adherencia termoactivable. En caso p.ej. de piezas planas el revestimiento puede realizarse con un rodillo laminador en caliente. También cabe pensar en prensas de calor o, de forma manual, incluso en planchas. En principio se puede utilizar cualquier aparato que sirva para aplicar temperatura y presión. Así, de forma especialmente preferida, el promotor de adherencia termoactivable se encuentra sobre un papel o lámina de separación. Después de la activación térmica el promotor de adherencia se pega sobre la pieza metálica. El diseño puede exigir que las piezas deban estamparse nuevamente antes de introducirlas en el proceso de moldeo por inyección. Antes de inyectar el plástico alrededor de la pieza metálica provista del promotor de adherencia hay que retirar la lámina o papel separador que todavía pueda quedar.

En otra forma de ejecución el promotor de adherencia termoactivable se troquela primero en forma de lámina y luego el fragmento troquelado se aplica sobre la pieza metálica. Este método de aplicación requiere igualmente calor y

presión.

En otra forma de ejecución el promotor de adherencia termoactivable se aplica a partir de una disolución. Para ello, en el caso más sencillo, la pieza metálica se sumerge en una disolución del promotor de adherencia termoactivable y a continuación se elimina el disolvente en un proceso de secado. También se puede usar un método controlado de proyección o aplicación con rasqueta.

Todos los métodos de aplicación deberían aportar solamente una mínima cantidad de energía, para evitar que en esta etapa se iniciara la reacción de reticulación de las resinas reactivas.

En algunos casos, cuando el promotor de adherencia termoactivable se pega fácilmente, puede ser suficiente una aplicación sin aporte de calor.

El grosor de la capa de promotor de adherencia termoactivable aplicada sobre la zona metálica varía en función de cada caso y puede ser de 10 µm hasta algunos milímetros, eligiéndolo de modo que, durante el proceso de moldeo por inyección del termoplástico, el promotor de adherencia reciba por la cara adyacente al plástico y al metal una cantidad de calor suficiente para su activación, a fin de lograr una adhesión óptima entre metal, capa de promotor de adherencia y termoplástico.

Después de la aplicación, en el proceso de moldeo por inyección se inyecta termoplástico alrededor de las piezas metálicas recubiertas con promotor de adherencia termoactivable en al menos algunas zonas.

Como termoplásticos para el proceso de moldeo por inyección se puede emplear p.ej. poliestireno, polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), de estireno-butadieno-estireno (SBS), de acrilonitrilo-estireno-acrilonitrilo (ASA), poliamida 6, poliamida 6,6, polibutilentereftalato, polioximetileno, poliftalamida (PPA), poliarilamida, policarbonato, mezclas de policarbonato/ABS, poliacetato, poliuretano, polipropileno, polietileno, poli(metacrilato de metilo), polietilentereftalato, policloruro de vinilo.

Los termoplásticos pueden ir cargados con hasta un 60% de fibras de vidrio o de otras cargas.

La inyección de termoplástico aporta calor. A esta temperatura se activa el promotor de adherencia y enseguida se pega al termoplástico. Además con el aporte de calor también aumenta la adhesión sobre la pieza metálica. Con el calor se inicia la reacción de reticulación y la adhesión sigue aumentando. Como ventaja adicional la composición adecuada del promotor de adherencia termoactivable proporciona estabilidad dimensional. Una razón de ello es el elevado componente elástico que aporta el o los cauchos. La gran estabilidad dimensional evita que el promotor de adherencia se distribuya incontroladamente. La estabilidad dimensional también se mantiene bajo presión. Con la contracción de volumen del termoplástico, al enfriarse, se forma una presión elevada que actúa sobre el promotor de adherencia. En otra posible forma de ejecución los grupos reactivos del promotor de adherencia también pueden originar reacciones entre el termoplástico y el promotor de adherencia, debido al calor. En tal caso el termoplástico debería presentar preferiblemente grupos reactivos como p.ej. epoxi, hidroxilo, anhídrido de ácido o amina/amida. Entonces la resina reactiva del promotor de adherencia debe escogerse adecuadamente para que pueda tener una reacción de unión química.

Además el promotor de adherencia puede hacer una contrapresión a la contracción de volumen del termoplástico. Este puede ser el caso p.ej. de los promotores de adherencia que contienen resinas fenólicas o de fenol/resol como componente reactivo, las cuales reticulan luego p.ej. con HMTA. En esta reacción de reticulación se forma - entre otros productos - agua, que a 100°C genera como vapor una presión elevada. Esto puede ser ventajoso si se desea minimizar la contracción de volumen del termoplástico durante el proceso de moldeo por inyección. Las piezas se incrustan firmemente en las partes moldeadas y la adhesión entre componentes se hace más intensa.

Otra ventaja de los promotores de adherencia empleados en este método es la postreacción térmica. Así, debido al subsiguiente estímulo térmico, es posible que se reinicie la reacción de reticulación y que ésta se prolongue durante más tiempo, aumentando en el interior de la pieza la adhesión por el lado del plástico y al metal.

Otra ventaja es el carácter elástico del promotor de adherencia. Con la composición química elegida, además de la función promotora de adherencia, se puede adquirir una capacidad de absorción de impactos. Así, especialmente en combinaciones de metal con termoplásticos bastante duros y quebradizos, el promotor de adherencia puede tener un efecto absorbente de impactos y por tanto las piezas pueden soportar luego mayores esfuerzos durante el uso. Por consiguiente el promotor de adherencia no solo tiene como efecto una mayor resistencia al cizallamiento y a la tracción, sino también una mayor resistencia al impacto. Esto puede ser ventajoso en las aplicaciones del automóvil, donde este tipo de piezas moldeadas por inyección tienen que absorber bastantes golpes y además en un amplio margen de temperaturas. También hay ventajas en el caso de piezas electrónicas para las carcasas de artículos de consumo. Estas piezas también se usan en un amplio margen de temperaturas y, dado el caso, deben compensar impactos fuertes, p.ej. caídas. Con el método descrito se puede incrementar fácilmente la capacidad de absorción de impactos de dichas piezas y conseguir al mismo tiempo una mejor adhesión entre plástico y metal.

Para aumentar la resistencia de la unión entre el termoplástico y la pieza metálica es muy usual practicar aberturas y/o cavidades en las piezas metálicas, para que la masa plastificada pueda penetrar en ellas o atravesarlas y formar así una unión continua. Además de la mayor complejidad de trabajo y los mayores costes asociados a la elaboración de estas construcciones metálicas, este método tiene con frecuencia puntos débiles, principalmente en cuanto a la estabilidad dimensional de las piezas metálicas. Dado que las cavidades/aberturas, por motivos económicos, se realizan casi siempre mediante procesos de estampación o de prensado, es frecuente que la estructura metálica se deforme y entonces puede haber problemas para posicionar exactamente la pieza en el molde de inyección y luego también en el uso final. En muchos casos el empleo del promotor de adherencia de la presente invención permite reducir el número necesario de orificios estructurales o prescindir totalmente de ellos.

Especialmente, cuando hay que inyectar alrededor de estructuras de chapa metálica delgadas o complejas la alta presión de inyección del termoplástico puede deformar/desplazar frecuentemente de manera indeseada dichas estructuras. El empleo del promotor de adherencia de la presente invención permite rebajar en muchos casos la presión de inyección, con lo cual las estructuras metálicas sufren menos carga mecánica y son mucho más estables dimensionalmente.

Ejemplos

Métodos de ensayo:

Prueba de caída A) (véase fig. 1)

- 1 = placa de Al
- 2 = lámina termoactivable
- 3 = placa de PET
- 4 = peso de 50 g
- 5 = placa de acero
- 6 = altura de la caída

La superficie de unión entre las placas de PET y aluminio es de 2 cm². Se une una placa de Al de 1,5 mm de grosor y 2 cm de ancho con una placa de PET moldeada por inyección (TEREZ PET 3000, de la firma TER Hell Plastic GmbH) de 2 cm de ancho y 3 mm de grosor.

A continuación se realiza la prueba de caída. Se cuelga un peso de 50 g de la placa de PET. Luego se deja caer el conjunto desde diferentes alturas sobre una placa de acero. Se determina la altura a la que la unión con el promotor de adherencia termoactivable aún puede absorber el golpe, sin que se desmonte la probeta de Al/PET. La prueba también se puede realizar a distintas temperaturas.

Resistencia de la unión B) (véase fig. 1)

- 1 = placa de Al
- 2 = lámina termoactivable
- 3 = placa de PET

La resistencia de la unión se determina mediante una prueba dinámica de cizallamiento. La superficie de la unión es de 2 cm². Se une una placa de Al de 1,5 mm de grosor y 2 cm de ancho con una placa de PET moldeada por inyección (TEREZ PET 3000, de la firma TER Hell Plastic GmbH) de 2 cm de ancho y 3 mm de grosor.

Se separan las probetas con una máquina de ensayos de tracción a 10 mm/min. El resultado se expresa en N/mm² y representa la máxima fuerza medida para separar las probetas (aluminio y PET, uno de otro), referida a la superficie de la unión. La medición se lleva a cabo a 23°C y 50% de humedad relativa.

A continuación se describen algunas formulaciones del promotor de adherencia.

Ejemplo 1)

En una amasadora se preparó una disolución al 30% en metil-etilcetona de una mezcla formada por 50% en peso de Breon N33 H80 (caucho nitrílico, 33% de acrilonitrilo) de la firma Zeon, 40% en peso de resina fenol-Novolak Durez 33040 en combinación con 8% de HMTA (Rohm y Haas) y 10% en peso de la resina fenol-resol 9610 LW de la firma Bakelite. El tiempo de amasado fue de 20 h. Seguidamente la masa adhesiva termoactivable se extendió en solución sobre un papel separador de pergamino y se secó a 100°C durante 20 minutos. Después del secado el espesor del film fue de 100 µm.

Ejemplo 2)

En una amasadora se preparó una disolución al 30% en metil-etilcetona de una mezcla formada por 25% en peso de Nipol N1094-80 (caucho nitrílico) de la firma Zeon, 25% en peso de Breon N33 H80 (caucho nitrílico, 33% de

acrilonitrilo) de la firma Zeon, 40% en peso de resina fenol-Novolak Durez 33040 en combinación con 8% de HMTA (Rohm y Haas) y 10% en peso de la resina fenol-resol 9610 LW de la firma Bakelite. El tiempo de amasado fue de 20 h. A continuación la masa adhesiva termoactivable se extendió en solución sobre un papel separador de pergamino y se secó a 100°C durante 20 minutos. Después del secado el espesor del film fue de 100 µm.

5 Laminación:

10 Los filmes de los ejemplos 1 y 2 se laminaron en caliente con un rodillo a una temperatura de 125°C y una velocidad de avance de 1 m/min, con una presión lineal de 2 bar, sobre la superficie de aluminio. La superficie de unión fue de 1 x 2 cm y la tira de Al tenía una anchura de 2 cm.

Ejemplo de referencia 1)

15 Para el proceso de unión solo se pegó el PET puro con el aluminio.

Ejemplo de referencia 2)

20 Para el proceso de unión se usó un adhesivo termoplástico termofusible basado en polietileno. El espesor de capa fue de 100 µm. Como adhesivo termofusible se empleó abiflor 1070, de Abiflor AG, basado en LDPE, cuyo intervalo de fusión es de 102-106°C y el índice de fluidez 70 g/10 min a 190°C y 16 kg.

Pegado:

25 Primero se fundió el PET de la firma TER Hell Plastic GmbH (TEREZ PET 3000). El material se secó previamente a 140°C durante 4 horas en una estufa de aire seco. A continuación se fundió a 280°C con una placa caliente. Se formó una placa de PET de 2 cm de ancho y 3 mm de grosor con un molde especial, ejerciendo presión con una prensa Bürkle. A continuación se aplicó a 5 bar la placa de Al (1,5 mm de grosor, 2 cm de ancho, 8 cm de largo, superficie de unión del promotor de adherencia 2 cm², unión con solapamiento y terminación), con ejemplo 1 o 2 y con ejemplo de referencia 1 o 2, sobre la placa de PET (ver laminación). Se prensó a 265°C durante 5 segundos. Seguidamente se enfrió a presión (5 bar). Tras el pegado se pulieron mecánicamente los bordes laterales para eliminar las posibles rebabas de promotor de adherencia o de plástico PET, de manera que solo contribuyera a la unión la superficie solapante de 2 cm² con promotor de adherencia, sin promotor de adherencia o con promotor de adherencia termoplástico.

35 Resultados:

40 Los promotores de adherencia termoactivables 1 y 2 se ensayaron de modo análogo con dos ejemplos de referencia 1 y 2. Como ejemplo de referencia 1 no se usó ningún promotor de adherencia. Como ejemplo de referencia 2 un promotor de adherencia basado en un termoplasto. Todos los ejemplos se activaron en condiciones idénticas.

Después del pegado las muestras se sometieron a una prueba de caída. Los resultados se indican en la tabla 1.

Las alturas de caída están indicadas en cm.

45 Tabla 1:

Ejemplos	Método de ensayo A a ta
Referencia 1	45 cm
Referencia 2	80 cm
1	150 cm
2	> 200 cm

De la tabla 1 se desprende que los ejemplos 1 y 2, según la presente invención, tienen una capacidad de resistencia al choque claramente mejor, lo cual se refleja en la mayor altura de caída.

50 También se midieron las resistencias de unión de los ejemplos. Los resultados se indican en la tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplos	Método de ensayo B a 23°C
Referencia 1	0,7 N/mm ²
Referencia 2	1,3 N/mm ²
1	4,2 N/mm ²
2	3,8 N/mm ²

55

De la tabla 2 se desprende que los ejemplos 1 y 2, según la presente invención, tienen la mayor resistencia al cizallamiento mecánico.

REIVINDICACIONES

1. Método para elaborar una pieza constituida, al menos en parte, por metal, según el cual
- 5 • primero se recubre una pieza metálica, al menos por zonas, con un promotor de adherencia formado por un material elástico termoactivable compuesto de
 - al menos 30% en peso, máximo 70% en peso, de un componente de caucho natural y/o sintético,
 - al menos 30% en peso, máximo 70% en peso, de al menos un componente resínico reactivo escogido del grupo formado por resinas epoxi, resinas Novolak, resinas melamínicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas fenólicas, resinas fenólicas tipo resol, poliisocianatos, para que el componente resínico reactivo inicie por 10 encima de 120°C una reacción de reticulación consigo mismo, con otras resina reactivas o con el caucho natural y/o sintético,
 - de modo que el promotor de adherencia sea termoactivable, para adquirir pegajosidad mediante aporte de calor,
 - la pieza metálica provista del promotor de adherencia se recubre, como mínimo parcialmente, con una capa de 15 termoplástico mediante un proceso de moldeo por inyección con aporte de calor,
 - con lo cual el promotor de adherencia se activa y se adhiere sobre la pieza metálica y el termoplástico, y por tanto forma una unión continua entre la parte metálica y la capa de plástico.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente de resina reactiva también reacciona 20 químicamente con el plástico incorporado al proceso de moldeo por inyección.
3. Método según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el termoplástico para el proceso de moldeo por inyección se escoge del grupo formado por poliestireno, polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), de 25 acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), de estireno-butadieno-estireno (SBS), de acrilonitrilo-estireno-acrilonitrilo (ASA), poliamida 6, poliamida 6,6, polibutilentereftalato, polioximetileno, poliftalamida (PPA), poliarilamida, policarbonato, mezclas de policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliacetal, poliuretano, polipropileno, polietileno, poli(metacrilato de metilo), polietilentereftalato, policloruro de vinilo.
4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en las piezas metálicas se 30 practican aberturas y/o cavidades para que el plástico pueda penetrar en ellas o atravesarlas durante proceso de moldeo por inyección, formando una unión continua.

