

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 003**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 70/86</b>	(2006.01)	<b>B29K 105/24</b>	(2006.01)
<b>B29C 35/02</b>	(2006.01)	<b>B29C 65/02</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/64</b>	(2006.01)	<b>C08G 59/40</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/79</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)		
<b>C08G 59/42</b>	(2006.01)		
<b>C08L 75/04</b>	(2006.01)		
<b>B29L 31/00</b>	(2006.01)		
<b>B29C 65/48</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2016** **E 16184318 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 3138685**

54 Título: **Pieza componente híbrida con un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso reticulado en dos etapas y basado en poliuretano**

30 Prioridad:

**03.09.2015 EP 15183660**

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

**05.09.2019**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DIEHL, CHRISTINA;  
SCHMIDT, MARINA-ELENA;  
GUTMANN, TOBIAS;  
STAPPERFENNE, UWE;  
REEMERS, SANDRA y  
ICKERT, LEIF**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 724 003 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**

Pieza componente híbrida con un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso reticulado en dos etapas y basado en poliuretano

5 La invención se refiere a una pieza componente híbrida con un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso reticulado en dos etapas y basado en poliuretano, más exactamente, la invención se ocupa de la producción de una pieza componente híbrida de este tipo.

10 Por una pieza componente híbrida se ha de entender una pieza componente de una máquina, de un vehículo terrestre, aéreo, espacial o acuático, de un aparato, una instalación o un dispositivo, que está constituida por diferentes materiales, unidos de manera no liberable entre sí. Una pieza componente híbrida cumple esencialmente una función mecánica, la mayoría de las veces como pieza componente estructural portante, pero también se la pueden asociar otras funciones no mecánicas, tales como, por ejemplo, eléctricas, térmicas, acústicas u ópticas. Para este fin, los materiales empleados se utilizan no solo mecánicamente, sino, por ejemplo, también en relación con sus propiedades ópticas y/o eléctricas.

15 En una pieza componente híbrida se combinan, desde un punto de vista químico, materiales muy diferentes con el fin de aprovechar sinérgicamente las propiedades físicas muy distintas de estos materiales. La pieza componente híbrida que se presenta aquí se compone, en primera aproximación, de dos materiales a saber, por una parte, de un material metálico y, por otra, de un material compuesto fibroso.

20 En el caso del material metálico no se trata de un metal puramente químico, sino más bien de una aleación de un metal con otros metales o no metales. En primer término, entra en consideración el acero como material metálico, además de ello también aleaciones de aluminio.

25 El material compuesto fibroso es de nuevo un material heterogéneo que comprende una matriz a base de un poliuretano duroplástico, en la que están embutidas fibras, tales como, por ejemplo, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras de vidrio. La matriz y las fibras están unidas entre sí de forma no liberable. Las fibras asumen dentro del material compuesto fibroso la transmisión de fuerza, la matriz introduce las fuerzas externas en las fibras y protege a las fibras de un deterioro. La matriz está también unida de forma no liberable con el metal. "No liberable" significa en este contexto que la matriz en un uso previsto se adhiere de forma no móvil al metal con respecto al mismo. Cuando se produce un desprendimiento del material compuesto fibroso del metal, la pieza componente híbrida está destruida.

30 La pieza componente híbrida se compone, por consiguiente, de al menos el material metálico, de poliuretano y del material fibroso.

35 Un aspecto importante de la pieza componente híbrida aquí presentada es que el metal y el material compuesto fibroso no están constituidos por las mismas partes en la pieza componente híbrida, sino que un cuerpo base metálico establece la configuración geométrica esencial de la pieza componente híbrida, mientras que el material compuesto fibroso sirve como refuerzo local del cuerpo base dispuesto de manera preestablecida. La idea en la que se fundamenta consiste en incorporar en la pieza componente híbrida mucho metal valioso en lo posible en finos grosores de pared. Únicamente en los puntos en los que el cuerpo base metálico, en virtud de su escaso grosor de pared, no pudiera soportar las sollicitaciones mecánicas que se esperan en un uso previsto, el cuerpo base metálico es fortalecido selectivamente con un material compuesto fibroso altamente resistente. Dentro de la pieza componente híbrida se realiza, por consiguiente, una estructura ligera constructiva, con el fin de minimizar el peso y, al mismo tiempo, los costes de materiales de la pieza componente híbrida.

45 Dado que la construcción ligera siempre se orienta al posterior caso de carga, la magnitud real del refuerzo no puede ser indicada globalmente en relación con el cuerpo base. También la configuración del refuerzo se orienta a la carga; puede estar realizada de forma puntual, tal como un nudo, o en forma lineal, tal como un nervio. Lo decisivo es, sin embargo, que el material compuesto fibroso ocupe solo una zona localmente limitada de la pieza componente híbrida en comparación con el cuerpo base, metálico. Por consiguiente, la configuración determinante constructiva de la pieza componente híbrida – es decir las dimensiones externas y las medidas de unión a piezas componentes contiguas – viene predeterminada por la geometría del cuerpo base metálico.

50 En este sentido, la pieza componente híbrida aquí presentada se diferencia de sándwiches, en los que una o varias capas de chapa metálica están combinadas con una o varias capas a base de un material compuesto fibroso: dentro del sándwich, a saber, tanto las capas de chapa como las capas de material compuesto fibroso ocupan la misma superficie que el sándwich global, de modo que no se puede hablar de un refuerzo local de las chapas mediante el

material compuesto fibroso. Más bien, en un sándwich de este tipo, la chapa está reforzada globalmente con material compuesto fibroso.

5 Campos de aplicación técnicamente interesantes de las piezas componentes híbridas aquí comentadas se encuentran allí en donde lo que interesa son bajos pesos, grandes rigideces y bajos costes de material. Además, las solicitaciones mecánicas a esperar en funcionamiento, que actúan sobre la pieza componente híbrida, deberían ser lo suficientemente predecibles de manera fiable, con el fin de poder garantizar su seguridad. Particularmente interesante parece ser poder ofrecer piezas componentes híbridas de este tipo en productos que son producidos en grandes números de piezas y cuyos compradores son particularmente sensibles al precio.

10 Un sector de aplicación particularmente relevante de las presentes piezas componentes híbridas es, por consiguiente, piezas componentes de carrocerías de automóviles y otros vehículos terrestres, tales como, por ejemplo, columnas B, travesaños, cerchas longitudinales o partes inferiores de la carrocería. Pero también sus piezas de revestimiento que, en un modo constructivo de chapa clásico, no pertenecen a piezas componentes estructurales importantes, tales como, por ejemplo, capós de motor, techos o puertas, entran en consideración como pieza componente híbrida. Además de ello, piezas componentes estructurales de aviones pueden realizarse como  
15 pieza componente híbrida de la manera aquí descrita.

Las piezas componentes híbridas aquí representadas están previstas básicamente para sustituir a piezas componentes habituales puramente metálicas. Esto se consigue en muchas situaciones de montaje con una pieza componente híbrida basada en un material metálico y reforzada localmente con fibras mejor que con una pieza componente de material compuesto fibroso exenta de metal, dado que la introducción de fuerza a través de la matriz  
20 en las fibras se ha de realizar de manera claramente más compleja que en metal. En el montaje a gran escala solo bajo elevados costes pueden combinarse piezas componentes de material compuesto fibroso exentas de metales con piezas componentes metálicas. Por el contrario, en el caso de una pieza componente híbrida basada en metal, la introducción de fuerza tiene lugar gustosamente a través del metal que se puede unir con una tecnología acreditada (atornillado, remachado, soldadura) a piezas componentes metálicas contiguas. El proceso de unión  
25 tecnológicamente exigente entre el metal y la matriz es trasladado, por consiguiente, del montaje al acabado de la pieza componente híbrida, en donde puede ser mejor controlada.

Piezas componentes híbridas con un cuerpo base metálico y un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso se conocen a partir del documento US 2013106138 A1 y del documento US 2013108878 A1. Aquí se describe en cada caso, más bien conceptualmente, un procedimiento en el que un cuerpo base metálico o bien un  
30 producto semiacabado del mismo es provisto de un parche de refuerzo a base de un material preimpregnado (es decir, una mezcla preimpregnada de fibras/resina) y también es conformado. No obstante, no se aborda con mayor detalle la química de la resina que forma posteriormente la matriz, el uso del término "resina" permite suponer un sistema basado en epóxido. Se menciona que para la adherencia del material preimpregnado al metal se requiere un adhesivo o que la resina se ha de modificar con sustancias aditivas que aumenten la adherencia.

35 Desde un punto de vista técnico del acabado sería interesante conocer lo bien que la "resina" allí utilizada se adhiere al metal utilizando el aditivo o el adhesivo – particularmente cuando el producto semiacabado metálico se tenga todavía que conformar con el parche de refuerzo adherido. Según la experiencia de la solicitante, materiales preimpregnados usuales en el comercio a base de resina epoxídica alcanzan únicamente un bajo nivel de adherencia sobre el metal, de modo que se ha de temer que los que los materiales preimpregnados se desprendan  
40 de nuevo de la chapa cuando ésta se conforme antes de la reticulación de la resina epoxídica. Por consiguiente, el uso de un adhesivo adicional o de sustancias aditivas que incrementen la adherencia parece inevitable, lo cual complica la colocación del parche de refuerzo no reticulado a la parte metálica y, con ello, lo encarece. En estado reticulado no se ha de pensar ya en una conformación de la chapa con un parche de refuerzo adherido, dado que entonces la resina epoxídica se comporta ya de forma duroplástica y no presenta ya una ductilidad necesaria para  
45 una conformación libre de daños.

Además de ello, los materiales preimpregnados a base de resinas epoxídicas no son en general estables al almacenamiento a la temperatura ambiente y, por lo tanto, deben ser enfriados de manera compleja antes del  
50 tratamiento, con el fin de que no se reticulen en un momento inadecuado. La mala estabilidad al almacenamiento requiere el mantenimiento estricto de ventanas del tiempo de tratamiento, lo cual hace inflexible la producción de las piezas componentes híbridas.

Materiales preimpregnados estables al almacenamiento a base de poliuretano son conocidos básicamente a partir del documento US 8455090 B2 o bien a partir del documento US 2014087613 A1. En un proceso de reticulación en dos etapas, estos materiales preimpregnados se pre-reticulan primeramente en un estado termoplástico y, a continuación, se reticulan finalmente en un estado duroplástico. Entremedias, son estables al almacenamiento a  
55 temperatura ambiente. Estos materiales preimpregnados no están previstos, sin embargo, para el empleo en piezas

componentes híbridas y, en virtud de su formulación específica, no presentan la adherencia al metal necesaria con el fin de permanecer en el lugar previsto en estado parcialmente reticulado. Los materiales preimpregnados conocidos de los documentos US 8455090 B2 y US 2014087613 A1 se utilizan en la práctica para la producción de piezas componentes compuestas fibrosas sin una porción metálica digna de mención.

5 De las solicitudes EP 1516444.0 y US 14/705.485 o bien EP 15164477.0 y US 14/705.563, todavía no publicadas en la fecha de la solicitud, se conocen piezas componentes compuestas fibrosas basadas en acero o bien aluminio y poliuretano, en las que primeramente a partir de dos capas de metal y una capa de fibras impregnadas con material de matriz termoplástico se forma un sándwich que acto seguido es conformado en su totalidad y, finalmente, el material de la matriz termoplástico es reticulado finalmente para formar un material de la matriz duroplástico. Gracias a una formulación particular de poliuretano se consigue una buena adherencia al metal del material de la matriz en estado termoplástico y se mantiene también en el caso de una conformación de la parte metálica. Las piezas componentes híbridas obtenidas están al final globalmente reforzadas con fibras.

15 Un procedimiento para la producción de piezas componentes híbridas reforzadas globalmente con fibras – las denominadas organochapas – se conoce finalmente del documento DE 102011076546 A1. Los materiales preimpregnados allí empleados presentan una matriz basada en PU no estable al almacenamiento, la cual, después de la reticulación final, se comporta de forma duroplástica. Alternativamente, se utiliza material de la matriz termoplástico a base de poliamida.

20 Con relación a este estado de la técnica, la presente invención tiene por misión indicar una tecnología que posibilite de una manera económica rigidizar localmente partes metálicas con un material compuesto fibroso. Concretamente, el material compuesto fibroso ha de poder ser manipulado, almacenado y transportado fácilmente. Deben evitarse estrechas ventanas del tiempo de tratamiento, con el fin de hacer a la producción cronológica y localmente más flexible. Sin la necesidad de aplicar adhesivo adicional, el material de la matriz debe adherirse bien a la parte metálica. En particular, el metal, después de la aplicación del material compuesto fibroso, debe poder ser conformado todavía de otra forma, sin que con ello se destruya o desplace el material compuesto fibroso. El material de la matriz debe presentar en la aplicación final las ventajas típicas de polímeros duroplásticos frente a polímeros termoplásticos, a saber, mayores resistencias mecánicas y rigideces, un comportamiento plástico mejorado, una estabilidad incrementada a los productos químicos y una baja absorción de agua. En última instancia, se debe indicar un procedimiento industrialmente practicable para la producción a gran escala de piezas componentes híbridas que comprenden un cuerpo base metálico, que está provisto de un refuerzo local a base de material compuesto fibroso duroplástico.

Estos problemas se resuelven mediante un procedimiento para la producción de una pieza componente híbrida, que presenta las siguientes etapas:

- a) proporcionar una composición reactiva, que contiene al menos:
  - 35 o al menos un endurecedor, el cual se trata de una uretdiona, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,
  - o al menos un aglutinante, el cual se trata de un compuesto de polioliol, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo funcional polar el cual se elige de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato;
- 40 b) proporcionar fibras;
- c) cubrir las fibras con la composición reactiva;
- d) solicitar al menos la composición reactiva con calor con el fin de llevar a cabo una primera reacción de reticulación, en cuyo transcurso endurecedor y aglutinante se hacen reaccionar para formar un polímero termoplástico, embutiendo las fibras en el polímero termoplástico;
- 45 e) proporcionar un cuerpo base metálico o un producto semiacabado del mismo;
- f) colocar el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo en una zona localmente limitada del cuerpo base o bien de su producto semiacabado;
- g) presionar el polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado, de modo que las fibras se adhieran a través del polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado;
- 50 h) conformar el producto semiacabado con el polímero termoplástico adherido al mismo para formar el cuerpo base metálico, en la medida en que en la etapa e) se haya proporcionado únicamente un producto semiacabado del cuerpo base;
- i) solicitar al menos el polímero termoplástico con calor con el fin de llevar a cabo una segunda reacción de reticulación, en cuyo transcurso el polímero termoplástico se hace reaccionar para formar un polímero duroplástico;
- 55 k) obtener la pieza componente híbrida que comprende al menos el cuerpo base metálico que está provisto de al menos un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso, comprendiendo el

material compuesto fibroso una matriz formada a partir del polímero duroplástico y, embutida en la misma, las fibras.

5 Un procedimiento de producción de este tipo es, por consiguiente, un objeto de la invención. Es asimismo objeto de la invención una pieza componente híbrida la cual ha sido producida de este modo. Finalmente, es objeto de la invención, además, el uso de la pieza componente híbrida en la medida en que en el sentido de la construcción ligera en el caso de utilizar la pieza componente híbrida en la zona del refuerzo actúe al menos temporalmente un máximo de carga local.

10 Una idea básica del procedimiento de acuerdo con la invención estriba en utilizar una formulación particular de poliuretano que se pueda hacer reaccionar en una primera reacción de reticulación para formar un polímero termoplástico y posteriormente, en una segunda reacción de reticulación, se reticule finalmente para formar un material de la matriz duroplástico. El polímero termoplástico se distingue por una buena adherencia a superficies metálicas. Con el material termoplástico adherido, el metal se puede incluso todavía conformar. Después, el poliuretano es endurecido de forma duroplástica y adquiere su rigidez definitiva.

15 De acuerdo con la invención se realiza, por lo tanto, solo después de la compresión y de la etapa de conformación opcional el endurecimiento térmico para formar el polímero duroplástico. La elevada resistencia final de la pieza componente compuesta fibrosa resulta, por consiguiente, solo cuando el material compuesto fibroso ya haya sido conformado en el cuerpo base metálico.

20 Determinante para el éxito del procedimiento de acuerdo con la invención es la formulación de una composición de poliuretano que permita una reticulación en dos etapas y que, al mismo tiempo, alcance una elevada adherencia sobre superficies metálicas. La formulación aquí descrita cumple estos requisitos por completo y, además, es estable al almacenamiento a temperaturas por debajo de 100°C. No es necesario un enfriamiento por debajo de la temperatura ambiente con el fin de impedir una reticulación indeseada. Con ello, es posible almacenar o transportar el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo, recortes y/o capas previamente prensadas del mismo o también la pieza de trabajo con la matriz todavía no endurecida, antes de que se continúe elaborando en la siguiente etapa. De este modo es posible una división del procedimiento de fabricación a diferentes establecimientos, por lo cual el procedimiento puede ser hecho funcionar incluso más allá de las fronteras de la empresa. Esto aumenta la flexibilidad de la producción claramente y abre grandes potenciales para el ahorro de costes de producción.

30 Otra preferencia de la composición de poliuretano aquí descrita es que las temperaturas y los tiempos que son necesarios para llevar a cabo las reacciones de reticulación están adaptados a los regímenes de temperatura que reinan en procesos de tratamiento térmico, los cuales están previstos sin más en el marco del tratamiento de metales. La sollicitación con calor con el fin de llevar a cabo las reacciones de reticulación puede llevarse a cabo, por consiguiente, en el transcurso de tratamientos térmicos metalúrgicos de este tipo, los cuales son necesarios sin más. Esto es válido particularmente para la segunda reacción de reticulación, la cual se lleva a cabo siempre en presencia del cuerpo base metálico. (La primera reacción de reticulación puede tener lugar en virtud de la estabilidad al almacenamiento, en ausencia del cuerpo base metálico o bien de su producto semiacabado). Mediante la adaptación de las temperaturas de reticulación y los tiempos a los procesos metalúrgicos no resulta prácticamente complejidad adicional alguna para la realización de las reacciones de reticulación químicas poliméricas.

40 La matriz empleada de acuerdo con la invención del refuerzo potenciado con fibras pertenece a la clase de los poliuretanos. Se forma mediante reacción de adición de los dos componentes de partida aglutinante y endurecedor. El aglutinante y el endurecedor se proporcionan juntos con eventuales aditivos como composición reactiva.

45 Como aglutinantes se emplean sustancias orgánicas con contenido en grupos hidroxilo. Entran en consideración para ello básicamente todos los compuestos de poliol empleados habitualmente en la química del poliuretano. Sin embargo, los polioles deben presentar tres a seis grupos hidroxilo. El número o también la funcionalidad de los grupos hidroxilo establece de manera determinante la densidad de reticulación y, por consiguiente, las propiedades mecánicas de la matriz endurecida. Con el fin de obtener una red polimérica tridimensional estrechamente reticulada, duroplástica, se requiere una funcionalidad del componente poliol de al menos tres. Una funcionalidad mayor que seis conduce, por el contrario, a que el poliuretano alcance en estado final duroplástico una densidad de reticulación excesiva y fragilice a la matriz. Como resultado, la funcionalidad OH del poliol empleado como aglutinante debe oscilar entre tres y seis. Naturalmente, también pueden emplearse mezclas de diferentes polioles, lo cual será el caso en la práctica. En la medida en que se utilicen varios polioles, los datos de la funcionalidad se refieren a valores promediados de la mezcla de polioles.

Además, al menos uno de los polioles empleados como aglutinante debe disponer, además de grupos hidroxilo, de grupos funcionales polares adicionales, que pasan a formar interacciones con las superficies metálicas. A ellos

- 5 pertenecen, por ejemplo, grupos éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato. Ejemplos de polioles adecuados son poliésteres, policarbonatos, policaprolactonas, poliesteramidas, poliuretanos o poliacetales lineales o ramificados, con contenido en grupos hidroxilo. Los poliéteres o politioéteres presentan, en comparación, una adherencia al metal claramente menor y, por lo tanto, no son adecuados como componente principal de la mezcla de polioles.
- La mejor adherencia al metal la alcanzan los poliesterpolioles y, dentro de esta clase de sustancias, las policaprolactonas. Por lo tanto, de manera particularmente preferida se emplea al menos una policaprolactona como aglutinante.
- 10 La clase de sustancias de los poliéteres alcanza frente a ellos solo una escasa adherencia al metal. Por lo tanto, se emplea preferiblemente un aglutinante, cuyo grupo funcional polar no presenta una funcionalidad éter.
- El índice de OH de los polioles debería estar entre 20 mg de KOH/g y 500 mg de KOH/g y su índice de acidez debería ascender a lo sumo a 2 mg de KOH/g. El índice de OH se determina conforme a la norma DIN 53 240-2; el índice de acidez conforme a la norma DIN EN ISO 2114. La masa molar se calcula a partir de la suma de los grupos extremos hidroxilo y carboxilo. El peso molecular medio se encuentra en 50 g/mol a 10000 g/mol, preferiblemente en 15 100 g/mol a 5000 g/mol.
- Preferiblemente, se emplean poliésteres con contenido en grupos hidroxilo lineales, o ligeramente ramificados – los denominados poliesterpolioles -. Estos son conocidos de su aplicación en el revestimiento de bandas metálicas (revestimiento de bobina) por una buena adherencia al metal; véase *Organic Coatings: Science and Technology*, Z.W. Wicks, Jr. F. Jones, S.P. Pappas, Wiley-Interscience, Nueva York 1999, cap. 24.2.1.2, página 459.
- 20 Los poliesterpolioles se preparan, por ejemplo, a través de una reacción de policondensación, es decir, mediante reacción de polioles con cantidades en defecto de ácidos policarboxílicos o sus derivados, tales como, p. ej., anhídridos de ácidos policarboxílicos, ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores, lactonas o ácidos hidroxicarboxílicos.
- 25 Dioles adecuados para la preparación de los poliesterpolioles son, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-, 1,3-propanodiol, dietilen-, dipropilen-, trietilen-, tetraetilenglicol, 1,2-, 1,4-butanodiol, 1,3-butiletilpropanodiol, 1,3-metilpropanodiol, 1,5-pentanodiol, bis-(1,4-hidroximetil)ciclohexano (ciclohexanodimetanol), glicerol, hexanodiol, neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, bisfenol A, B, C, F, norbornilenglicol, 1,4-bencildimetanol, - etanol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 1,4- y 2,3-butilenglicol, di-β-hidroxiethylbutanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, decanodiol, dodecanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodiol, 3(4),8(9)-bis(hidroximetil)-tricyclo[5.2.1.0<sub>2,6</sub>]decano (dicidol), 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis-[4-(β-hidroxi-eto)fenil]propano, 2-metilpropanodiol-1,3, 2-metilpentanodiol-1,5, 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexanodiol-1,6, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, isocianurato de tris-(β-hidroxi-eto), manita, sorbita, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, xililenglicol o éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, 2-metilpropanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, dietilenglicol, dodecanodiol-1,12, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2- y 1,4-ciclohexandiol.
- 30
- 35 Ácidos dicarboxílicos o derivados, adecuados para la preparación de los poliesterpolioles, pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heteroaromática y pueden estar eventualmente sustituidos, p. ej., mediante átomos de halógeno, y/o estar insaturados.
- A los ácidos dicarboxílicos o derivados preferidos pertenecen ácido propiónico, succínico, glutárico, adípico, subérico, azelaico y sebácico, azelaico y dodecanodioico, ácido 2,2,4(2,4,4)-trimetiladípico, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, éster dimetílico del ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico y ácidos grasos dímeros.
- 40 Los dioles y ácidos dicarboxílicos o bien sus derivados, utilizados para la preparación de los poliesterpolioles, pueden emplearse en mezclas arbitrarias.
- Poliesterpolioles adecuados son también aquellos que se pueden preparar de manera conocida mediante apertura del anillo a partir de lactonas tales como ε-caprolactona, y dioles sencillos como moléculas iniciadoras. Policaprolactonas de este tipo se pueden adquirir, por ejemplo, de la línea de productos Capa® de Perstorp/Suecia.
- 45 Si como aglutinantes se emplean poliesterpolioles, su índice de OH debería oscilar entre 20 mg de KOH/g y 500 mg de KOH/g y su índice de acidez debería ascender a lo sumo a 2 mg de KOH/g. El índice de OH se determina conforme a la norma DIN 53 240-2; el índice de acidez conforme a la norma DIN EN ISO 2114. La masa molar se calcula a partir de la suma de los grupos extremos hidroxilo y carboxilo. El peso molecular medio se encuentra en 50 g/mol a 10000 g/mol, preferiblemente en 100 g/mol a 5000 g/mol.
- 50

El segundo componente de partida de la matriz de poliuretano es un endurecedor latente que dispone de al menos dos grupos isocianato bloqueados. Un número de al menos dos grupos isocianato bloqueados por molécula (la denominada funcionalidad NCO) es necesario para la creación de una red polimérica de malla estrecha con elevadas resistencias mecánicas después de la reacción con los polioles empleados. Preferiblemente, el endurecedor presenta grupos isocianato bloqueados internamente. Concretamente, como endurecedor se emplea una uretdiona.

Uretdionas se obtienen mediante la dipolimerización o bien polimerización de isocianatos. Poliisocianatos con contenido en grupos uretdiona son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4476054, US 4912210, US 4929724, así como US 5329003. En general, la reacción de isocianatos para formar uretdionas tiene lugar en presencia de catalizadores de dimerización solubles, tales como, p. ej., dialquilaminopiridinas, trialquilfosfinas, triamidas del ácido fosforoso o imidazoles. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de disolventes y, al alcanzar la conversión deseada, se detiene mediante la adición de venenos de catalizadores. Isocianato monomérico en exceso se separa a continuación mediante evaporación de corto recorrido. Si el catalizador es lo suficientemente volátil, la mezcla de reacción puede ser liberada de catalizador en el transcurso de la separación de monómeros. En este caso, se puede renunciar a la adición de venenos de catalizadores. Básicamente, para la preparación de poliisocianatos con contenido en grupos uretdiona es adecuada una amplia paleta de isocianatos.

Los diisocianatos y poliisocianatos, que son adecuados para la preparación de las uretdionas empleables conforme a la invención como endurecedores, pueden consistir en diisocianatos y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o (ciclo)alifáticos arbitrarios. Diisocianatos o poliisocianatos alifáticos adecuados poseen ventajosamente 3 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquileo lineal o ramificado y diisocianatos cicloalifáticos o (ciclo)alifáticos adecuados poseen ventajosamente 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 15 átomos de carbono en el radical cicloalquileo. Por diisocianatos ciclo(alifáticos), el experto en la materia entiende adecuadamente al mismo tiempo grupos NCO unidos de forma cíclica y alifática, tal como, p. ej., es el caso del diisocianato de isofozona (IPDI).

Frente a ello, por diisocianatos cicloalifáticos se entienden aquellos que presentan grupos NCO unidos solo directamente al anillo cicloalifático, p. ej., diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI). Otros ejemplos son diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de etilciclohexano, diisocianato de propilciclohexano, diisocianato de metil dietilciclohexano, diisocianato de propano, diisocianato de butano, diisocianato de pentano, diisocianato de hexano, diisocianato de heptano, diisocianato de octano, diisocianato de nonano, triisocianato de nonano, tal como 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (TIN), di- y tri-isocianato de decano, di- y tri-isocianato de undecano, di- y tri-isocianato de dodecano. Asimismo adecuados son 4-metil-ciclohexano-1,3-diisocianato, 2-butil-2-etilpentametileno-diisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato, isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, 2,4'-metileno-bis(ciclohexil)diisocianato, 1,4-diisocianato-4-metil-pentano.

Uretdionas preferidas se preparan a partir de diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI), 2-metilpentanodiisocianato (MPDI), mezclas a base de 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI) y diisocianato de norbornano (NBDI). De manera particularmente preferida, se emplean IPDI, HDI, TMDI y/o H12MDI. De manera muy particularmente preferida se utiliza la uretdiona de IPDI y/o HDI. También pueden emplearse como endurecedores mezclas de uretdionas conformes a la especificación.

Las uretdionas preferiblemente empleadas están exentas de agentes de bloqueo externos. El bloqueo interno a través de la dimerización para formar la estructura de uretdiona es reversible, a temperatura elevada la uretdiona se disocia de nuevo en los dos grupos isocianato presentes originalmente, que pueden reticularse con el aglutinante. La ventaja con respecto a agentes de bloqueo externos es que en el caso de la disociación no se forman productos secundarios volátiles. Estos pueden conducir a la formación de burbujas de gas entre el material compuesto fibroso y la superficie metálica o bien entre las distintas capas de material preimpregnado del refuerzo y, con ello, a una deslaminación.

Junto a los dos componentes de partida forzosamente necesarios, endurecedor y aglutinante, la composición reactiva puede presentar, además, otros componentes:

Aquí se ha de mencionar en primer lugar un co-aglutinante el cual se reticula asimismo junto con un (segundo) endurecedor correspondiente hasta un grado de endurecimiento bajo durante la primera reacción de reticulación y de forma definitiva en la segunda reacción de reticulación. Junto a una mejora adicional de las propiedades mecánicas en estado reticulado, esto conduce a una mejora adicional de la adherencia al metal a través de interacciones polares.

Como co-aglutinante se utiliza un compuesto con contenido en grupos oxirano. En principio, entran en consideración todas las resinas epoxídicas, p. ej., poliepóxidos a base de bisfenol A-diglicidiléter, bisfenol F-diglicidiléter o tipos cicloalifáticos, tales como, p. ej., 3,4-epoxiciclohexil-epoxietano o carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano. De acuerdo con la invención, también pueden emplearse como co-aglutinante mezclas de diferentes resinas epoxídicas. El co-aglutinante conduce a una mejora de la adherencia al metal de la matriz y, al mismo tiempo, a una reticulación adicional. Dado que el co-aglutinante se proporciona en la composición reactiva, no es necesario aplicarlo por separado antes de la adherencia del material termoplástico al metal como un adhesivo. Más bien mejora las propiedades adhesivas intrínsecas de la matriz.

El peso equivalente de epoxi (EEW, por sus siglas en inglés) del co-aglutinante, determinado conforme a la norma ASTM D 1652, oscila preferiblemente entre 100 y 1000 g/eq. Si se emplean compuestos epoxi con un EEW por encima de 1000 g/eq., la viscosidad de la matriz aumenta muy intensamente, de modo que dificulta una elaboración. Además, se produce una fuerte fragilidad de la matriz, de modo que disminuyen las propiedades mecánicas.

Como endurecedores correspondientes para el co-aglutinante sirven poliaminas alifáticas o cicloalifáticas, polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas. Se prefieren, sin embargo, ácidos policarboxílicos o bien anhídridos de ácidos policarboxílicos que a temperaturas elevadas, bajo la apertura del anillo, reaccionan con el componente oxirano del co-aglutinante para formar ésteres del ácido carboxílico. De manera particularmente preferida, se utilizan los aductos oligoméricos de 1,2 anhídrido del ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico o anhídrido del ácido piromelítico con etilenglicol y glicerol como endurecedores correspondientes para el co-aglutinante.

Adicionalmente, la composición reactiva puede contener otros componentes, por ejemplo coadyuvantes de elaboración o aditivos, tales como modificadores de la reología, agentes de separación, materiales de carga, ventiladores, antiespumantes, coadyuvantes de flujo, agentes humectantes, ignífugos, pigmentos de color y/o coadyuvantes de igualación. Para componentes de este tipo se utiliza en lo que sigue el término genérico "aditivos".

Además, la reactividad de la composición puede acelerarse, en caso necesario, a través de la adición de un catalizador. En el caso de la adición de un catalizador se ha de tener en cuenta, sin embargo, que se tienen que continuar cumpliendo los requisitos de estabilidad al almacenamiento de la matriz de poliuretano termoplástica. Una forma de realización particular de la invención prevé incluso que la composición reactiva esté intencionadamente exenta de sustancias que actúan catalíticamente en la primera y/o segunda reacción de reticulación, con el fin de no provocar una reticulación indeseada y, con ello, reducir la estabilidad al almacenamiento.

Sustancias de acción catalítica son a este respecto sales de amonio cuaternario, preferiblemente sales de tetraalquilamonio y/o sales de fosfonio cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión. Ejemplos de ellos son formiato, acetato, propionato, butirato o benzoato de tetrametilamonio, así como las correspondientes sales de tetraetil-, tetrapropil- y tetrabutil-amonio o -fosfonio.

La composición reactiva puede proporcionarse a elección en forma seca o líquida.

En forma seca, la composición reactiva está presente en forma de polvo. Éste se pulveriza y/o se funde sobre las fibras, con el fin de que no se caiga de las fibras antes de la reticulación.

Alternativamente, los componentes de la composición se disuelven o al menos se suspenden o dispersan en un disolvente líquido, en el caso de que no se puedan disolver todos los componentes. La composición es con ello prácticamente líquida y las fibras se impregnan con la composición líquida. La composición proporcionada de forma líquida en el disolvente es tecnológicamente más sencilla de manipular que composiciones en forma de polvo secas. Lo desventajoso en el caso de utilizar disolventes pueden ser los componentes volátiles que permanecen en el caso de un secado insuficiente, que permanecen en el polímero después de la primera reacción de reticulación y que pueden conducir a la formación de burbujas. No obstante, la separación del disolvente tiene lugar en el transcurso de la realización de la primera reacción de reticulación mediante evaporación bajo la acción del calor sin más necesaria, por lo cual no se requiere etapa de trabajo adicional alguna.

Por lo tanto, el disolvente no debe disolver en lo posible por completo solo los componentes de la composición reactiva, sino que debe volatilizarse en lo posible por completo también en el caso de la sollicitación de la composición con calor que se realiza con el fin de llevar a cabo la primera etapa de reticulación.

Disolventes adecuados para este fin son sustancias polares apróticas con elevados puntos de ebullición, tales como ésteres y/o cetonas. De manera particularmente preferida, como disolventes se emplean las sustancias acetato de isopropilo y metilisobutilcetona. También pueden emplearse mezclas de varias sustancias como disolvente. Por motivos de costes y del medio ambiente, la cantidad de disolvente debería reducirse a un mínimo necesario. De manera preferida se emplea 35 a 50 por ciento en peso de disolvente, referido al peso total de la mezcla.

Los componentes precedentemente descritos se formulan cuantitativamente como sigue a la composición reactiva:

5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aglutinante:</li> <li>• endurecedor:</li> <li>• co-aglutinante:</li> <li>• endurecedor correspondiente</li> <li>• aditivos:</li> <li>• disolvente:</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>10% en peso a 80% en peso;</li> <li>20% en peso a 90% en peso;</li> <li>0% en peso a 15% en peso;</li> <li>0% en peso a 20% en peso;</li> <li>0% en peso a 5% en peso;</li> <li>0% en peso a 50% en peso.</li> </ul>
---	--	---

La suma de estos componentes da como resultado naturalmente 100 por ciento en peso. En la medida en que se utilice un disolvente, éste se entiende como componente de la composición reactiva.

10 La formulación indicada tiene, por lo demás, la ventaja tecnológica de que es anhidra y de que durante la reacción tampoco se forma agua alguna. Residuos de agua en la pieza componente híbrida podrían conducir, a saber, a que el cuerpo base metálico se oxide en el interior y perjudique la adherencia al material compuesto fibroso. Una composición que contiene 0 ppm en peso a 500 ppm en peso de agua se entiende a este respecto como anhidra. Sin embargo, este agua no se ha añadido de forma intencionada, sino que se acumula del aire ambiente húmedo en la composición, particularmente cuando se utilizan componentes de formulación higroscópicos.

Una vez que se ha abordado ampliamente la química de la formulación de poliuretano utilizada de acuerdo con la invención como composición reactiva, se han de explicar ahora con mayor detalle los aspectos técnicos del procedimiento de la invención.

20 El tipo y modo en los que se proporcionan las fibras depende de las fibras utilizadas y de su forma de suministro. Las propias fibras se componen de los materiales fibrosos habituales, tales como vidrio, carbono, aramida. Sin embargo, también pueden utilizarse fibras de basalto, metal o materiales naturales orgánicos. Las fibras pueden presentarse en forma de fibras cortas o filamentos sinfín. Por norma general, las fibras no se proporcionan sueltas, sino en forma de una estructura plana textil y/o una estructura en línea. En el caso de la estructura plana textil se trata de tejidos de telar, mallas, tejidos de punto, tejidos de ganchillo, haces de fibras unidireccionales o velos a base del material fibroso correspondiente. Estructuras en línea textiles son tejidos planos, hilos o redes. A partir de la estructura en línea textil pueden constituirse de nuevo estructuras planas textiles, por ejemplo cuando se hile un hilo. En relación con la dimensión de la estructura plana textil no existe limitación alguna, pueden pasar a emplearse, en particular, también cintas o pequeñas bandas. La estructura plana textil se proporciona en recortes individuales, pero preferiblemente como un género de banda desenrollado de un rollo.

30 En la medida en que la composición reactiva se emplee como una mezcla en polvo seca, la aplicación de las fibras con la composición tiene lugar sencillamente mediante pulverización. La fundición y reticulación (primera reacción de reticulación) tiene lugar a través de la incorporación de calor, por ejemplo mediante calor de contacto o radiación térmica. Mediante la incorporación de calor se desencadena en pequeña medida la polimerización por adición entre el endurecedor y el aglutinante. Bajo las condiciones del proceso elegidas la conversión de la reacción es tan baja que únicamente se produce un aumento del peso molecular, pero todavía no una formación de una red tridimensional. Por lo tanto, resulta un material termoplástico que se puede fundir de manera reversible y que se puede enfriar de nuevo. En virtud del calor, el material termoplástico se presenta en forma de masa fundida poco viscosa y penetra en los huecos entre las fibras. De este modo, las fibras se embuten en el polímero termoplástico. La ruta del polvo es, por lo tanto, particularmente no contaminante, dado que no se emplean y no se tienen que eliminar disolventes.

45 En el caso de que la composición reactiva se tenga que elaborar de forma líquida, el aglutinante y el endurecedor se proporcionan disueltos en un disolvente. El revestimiento de las fibras o bien de la estructura plana textil tiene lugar mediante impregnación de la misma con la solución. Esto tiene con respecto a la pulverización de polvo la ventaja de que la mezcla reactiva penetra en la estructura plana textil también profundamente, con lo cual se mejora la adherencia de la mezcla al textil durante la producción y posteriormente la unión fibra/matriz. Por ello, se prefiere una composición líquida a la variante de polvo.

50 La impregnación de las fibras o bien de la estructura plana textil tiene lugar mediante impregnación, inmersión o demás procedimientos adecuados para la elaboración. Es determinante que las fibras queden rodeadas por la solución. Esto se consigue cuando la solución llena lo más completamente posible los huecos entre las fibras. Básicamente, es imaginable no impregnar la totalidad de las fibras, sino únicamente segmentos de fibras individuales. Preferiblemente, la impregnación tiene lugar de manera continua en un proceso de rodillo a rodillo.

Los disolventes arriba especificados se pueden separar mediante evaporación de nuevo fácilmente de la estructura plana textil después de la impregnación. Para ello, en virtud de la elevada volatilidad de estos disolventes solo se

requieren bajas temperaturas. Además, con estos disolventes se pueden conseguir después del secado contenidos despreciables de disolventes residuales por debajo de uno por ciento en peso, preferiblemente por debajo de 0,5 por ciento en peso.

5 La etapa del proceso de la evaporación del disolvente y la realización de la primera reacción de reticulación tiene lugar preferiblemente en una etapa de trabajo mediante la acción del calor a una temperatura de 80°C a 170°C, preferiblemente a una temperatura de 120°C a 160°C y de manera particularmente preferida a una temperatura de 140°C a 160°C. La duración de la acción de calor asciende a un minuto hasta 60 minutos, preferiblemente a diez minutos hasta 30 minutos. La sollicitación con calor tiene lugar de manera óptima sin contacto con radiación infrarroja o radiación de calor. El calor puede aplicarse también con una corriente de gas caliente. El calor provoca, por una  
10 parte, la evaporación del disolvente y, por otra, la reacción de endurecedor y aglutinante para dar el polímero termoplástico. Dado que las fibras estaban impregnadas con la solución, las fibras se embuten profundamente en los termoplastos resultantes. Cuando las fibras impregnadas están presentes en un rodillo, la evaporación del disolvente y la realización de la primera reacción de reticulación tienen lugar de la manera más racional en este rodillo, por ejemplo en un horno de paso continuo.

15 Después de finalizada la primera reacción de reticulación, se confecciona el material preimpregnado resultante, es decir, el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo. Esto es ante todo necesario cuando el material preimpregnado proceda del rodillo. En el caso del confeccionamiento, el polímero termoplástico se recorta primeramente y las capas de material preimpregnado individuales se apilan. El número de capas se orienta en este caso en función del grosor pretendido del posterior refuerzo. También es posible emplear en las distintas capas  
20 diferentes materiales preimpregnados. Las pilas preparadas se recortan entonces en un dispositivo de corte a la geometría requerida. Para el corte a medida se emplean técnicas habituales, tales como corte por láser o por chorro de agua. Preferiblemente, el corte a medida se lleva a cabo de modo que se aproveche el mayor material posible y se reduzcan los desperdicios. El polímero termoplástico de los desperdicios puede utilizarse, por lo demás, de nuevo en el proceso, al ser fundido. Las fibras expuestas en este caso son, sin embargo, desechadas la mayoría de las veces. Alternativamente, el material puede ser prensado como corte corto.

La preparación de los materiales preimpregnados, es decir, el recubrimiento de las fibras con la composición y la realización de la primera reacción de reticulación, eventualmente también el confeccionamiento de las capas o pilas, tiene lugar preferiblemente en ausencia del cuerpo base metálico o bien de su producto semiacabado. Más exactamente, el material preimpregnado se prepara en un lugar alejado, en otra compañía o en otra empresa que en  
30 el lugar, la compañía o la empresa en la que la parte metálica es provista del refuerzo compuesto fibroso y, con ello, se produce la pieza componente híbrida. De este modo, cada una de las empresas se puede concentrar en sus competencias centrales y el fabricante de los materiales preimpregnados puede suministrar a varios fabricantes diferentes piezas componentes híbridas. Esto aumenta enormemente la flexibilidad de producción y reduce los costes de producción. Esto es solo posible debido a que el polímero termoplástico es estable al almacenamiento a temperatura ambiente, sin enfriamiento, es decir, aproximadamente entre 15°C y 30°C, hasta aproximadamente un  
35 año. Entretanto, entre el fabricante del material preimpregnado y el fabricante de la pieza componente híbrida propiamente dicha dicho polímero puede ser transportado por todo el mundo y eventualmente también puede ser almacenado en un almacén intermedio. No obstante, también en una compañía se puede producir en una línea de producción primeramente el material preimpregnado y luego toda la pieza componente híbrida. Por consiguiente,  
40 entre la realización de la primera reacción de reticulación (preparación del material preimpregnado) y la realización de la segunda reacción de reticulación (preparación de la pieza componente híbrida propiamente dicha) puede transcurrir un espacio de tiempo de un día hasta un año en el que el polímero termoplástico con las fibras embutidas (el material preimpregnado) es almacenado y/o transportado.

45 En el caso de la producción de la pieza componente híbrida propiamente dicha, el cuerpo base metálico de la pieza componente híbrida se provee del refuerzo local a base del material compuesto fibroso.

En la medida en que el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo se proporcione por capas, la secuencia de etapas colocación y prensado se lleva a cabo entonces de manera correspondiente varias veces, con el fin de colocar y prensar por capas sobre el metal el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo. Debido a que las capas son apiladas primeramente sobre la parte metálica al refuerzo, las capas se pueden emplear  
50 de manera más flexible para diferentes piezas componentes híbridas. El argumento principal para el prensado de capas individuales es, sin embargo, una mejor capacidad de adorno, dado que una capa individual es menos rígida que una pila a base de varias capas.

Alternativamente, las distintas capas del polímero termoplástico con las fibras embutidas en las mismas pueden  
55 prensarse para formar una pila en ausencia del cuerpo base o bien de su producto semiacabado. La secuencia de etapas colocar y prensar tiene lugar entonces debido a que la pila es colocada y prensada sobre el cuerpo base o bien su producto semiacabado. En el caso de la pila se trata, por consiguiente, de un parche de refuerzo pre-

confeccionado especial para la pieza componente híbrida, el cual después de la compresión solo tiene que ser ya endurecido. Por lo tanto, la pila está adaptada especialmente para la pieza componente híbrida respectiva, lo cual optimiza su fácil montaje. El prensado de la pila puede tener lugar más rápidamente que la aplicación de capas individuales.

- 5 La aplicación por capas o bien por pilas del polímero termoplástico sobre la parte metálica corresponde básicamente al tratamiento habitual de materiales preimpregnados.

Dado que el polímero termoplástico es todavía flexible, puede ser todavía conformado junto con la parte metálica. Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención ofrece a elección la opción de proporcionar el cuerpo base metálico en su geometría final o bien – y esto es particularmente interesante desde un punto de vista de la técnica de acabado – primeramente proporcionar solo un producto semiacabado del posterior cuerpo base metálico y transformar éste, junto con el polímero termoplástico adherido al mismo, a la geometría final. En este caso, el producto semiacabado se conforma con una tecnología habitual del tratamiento metálico para formar el cuerpo base. Para ello entran en consideración particularmente los procedimientos acreditados en la conformación de chapa, por ejemplo plegado, prensado o embutición profunda. Procedimientos de la conformación masiva entran menos en consideración, dado que el cuerpo base metálico, desde el punto de vista de la construcción ligera, está dimensionado más bien de forma delgada y, por lo tanto, finalmente también tiene que ser rigidizado.

Dependiendo de que la parte metálica se encuentre ya en la geometría final o se conforme todavía en el marco del procedimiento de producción de acuerdo con la invención, el polímero termoplástico con fibras embutidas en el mismo se coloca sobre el cuerpo base o bien sobre su producto semiacabado. La colocación tiene lugar en una zona localmente limitada del cuerpo base o bien de su producto semiacabado, dado que el refuerzo posterior se extiende únicamente de forma local.

En virtud de las propiedades adhesivas de la formulación de poliuretano aquí descrita, el material termoplástico se adhiere en el lugar previsto y permanece allí, incluso cuando el cuerpo base con termoplastos adheridos sea girado, dado la vuelta o transportado. Incluso cuando durante la conformación del producto semiacabado el metal se escape por fluencia, el polímero termoplástico permanece adherido al metal fluente y se conforma de manera correspondiente. La modificación de la posición ligada con ello se ha de tener en cuenta durante la colocación del material preimpregnado sobre el producto semiacabado.

En la siguiente etapa, la pila de material preimpregnado cortada a medida es unida con el cuerpo base metálico o bien su producto semiacabado mediante prensado. Para ello, el material compuesto fibroso previamente reticulado se coloca en el cuerpo base o, a la inversa, el cuerpo base se invierte por encima del material compuesto fibroso. Preferiblemente, la unión se lleva a cabo bajo presión en un útil de prensado, con el fin de garantizar una unión positiva completa de los materiales entre las dos superficies y minimizar inclusiones de aire. Dado que el polímero termoplástico se adhiere sin más ya a la parte metálica, no se requieren adhesivos adicionales. Un perfeccionamiento preferido de la invención prevé, por lo tanto, que el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo sea colocado sin utilizar un adhesivo adicional en la zona localmente limitada del cuerpo base o bien de su producto semiacabado. De este modo, se pueden ahorrar claramente los costes del proceso, el tiempo necesario para el arrastre de materia se ha de elegir lo más breve posible, con el fin de mantener los tiempos de cadencia habituales en la industria el automóvil. Preferiblemente, el proceso de unión y prensado asciende a menos de 5 minutos, de manera particularmente preferida a menos de 1 minuto.

Existe la posibilidad de aplicar sobre el material termoplástico además un revestimiento. El motivo de ello es que materiales compuestos fibrosos no siempre son vistosos y topan, ante todo en el sector del automóvil, con rechazos de la clientela. Con el fin de evitar que el cliente catalogue al refuerzo como un material sintético de poco valor, la matriz todavía termoplástica puede ser provista de un revestimiento a base de una película metálica delgada o de un material sintético con una apariencia de alto valor, el cual cubre el refuerzo en la posterior cara vista de la pieza componente híbrida. El revestimiento no tiene función mecánica alguna y, de manera correspondiente, no es portante. La función mecánica del refuerzo del cuerpo base metálico asume únicamente al material compuesto fibroso.

Junto a ello, el revestimiento abre la ventaja técnica del proceso de que en el subsiguiente endurecimiento a temperaturas elevadas, el material de la matriz todavía termoplástico y pegajoso no entra en contacto con otras piezas componentes o con la estufa y se adhiera a ello sin querer.

En virtud de las propiedades adhesivas del termoplasto, el revestimiento se adhiere sobre el mismo sin otros agentes de unión. Si como revestimiento se utiliza una película metálica y posteriormente se barniza todavía conjuntamente con el cuerpo base metálico, la pieza componente híbrida barnizada tiene un aspecto para el cliente como una pieza constructiva metálica clásica.

Un perfeccionamiento preferido de la invención consiste, por consiguiente, en que antes de la sollicitación del polímero termoplástico con calor se aplica un revestimiento sobre el polímero termoplástico y se comprime con éste, de modo que después de llevar a cabo la segunda reacción de reticulación el revestimiento se adhiere a la matriz duroplástica y reviste la cara vista del refuerzo de la pieza componente híbrida.

5 A continuación de la unión del cuerpo base metálico y polímero termoplástico o bien de la conformación del producto semiacabado con termoplastos adheridos al mismo tiene lugar la segunda reacción de reticulación de la matriz todavía termoplástica para dar el duroplasto definitivo. Para ello, se requiere una sollicitación del termoplasto con calor. Esto sucede, por ejemplo, con ayuda de radiación térmica, radiación infrarroja o con un gas caliente. Bajo la acción del calor, el poliuretano se reticula por completo y, con ello, adquiere sus propiedades duroplásticas y el refuerzo su resistencia definitiva. Una conformación ulterior del metal en la zona del refuerzo ya no es posible; en todo caso, zonas de la pieza componente híbrida que no están reforzadas por el refuerzo reforzado con fibras, duroplástico, local, podrían conformarse todavía más posteriormente.

10 Naturalmente, es posible prever en el metal varios refuerzos y colocar a estos sucesivamente y al mismo tiempo o reticularlos sucesivamente. La pieza componente híbrida puede presentar, por lo tanto, varios refuerzos localmente limitados.

15 La receta de poliuretano aquí descrita permite una reticulación final a una temperatura entre 160°C y 220°C, óptima es una temperatura entre 180°C y 200°C. Perfeccionamientos preferidos de la invención se basan, por consiguiente, en que la segunda reacción de reticulación se lleva a cabo a temperaturas de 160°C a 220°C, de manera particularmente preferida a temperaturas de 180°C a 200°C. En particular, la segunda reticulación debería tener lugar a una temperatura que se encuentre al menos 20°C por encima de la temperatura a la que se lleva a cabo la primera reacción de reticulación. La duración del tratamiento térmico se encuentra en el intervalo de varios minutos a algunas horas, preferiblemente en 20 a 60 minutos.

20 Este régimen de temperaturas es ventajoso debido a que temperaturas de este tipo reinan también en etapas de tratamiento térmico a las que la pieza componente metálica se ha de someter de todos modos. Esto puede ser, por ejemplo, variaciones en la estructura metalúrgicas del metal, tales como, por ejemplo, el endurecimiento o la calcinación pobre en tensión. El tratamiento térmico puede ser, sin embargo, también una etapa parcial de una tecnología superficial, tal como, por ejemplo, el secado al horno de una capa protectora frente a la corrosión. Dado que, en particular las piezas componentes híbridas empleadas en automóviles son sometidas de todos modos a una pintura por inmersión catódica, que finaliza con un tratamiento térmico de la pintura aplicada electroforéticamente en el intervalo de temperaturas en cuestión, se ofrece la posibilidad de llevar a cabo la segunda reacción de reticulación en el transcurso del endurecimiento de una capa protectora frente a la corrosión aplicada electroforéticamente sobre el cuerpo base metálico. Preferiblemente, para ello se aprovecha la etapa del proceso del secado al horno de la capa de barniz después de la pintura por inmersión catódica. De este modo, el endurecimiento de la matriz se puede integrar en el proceso sin que sea necesaria una etapa de proceso adicional. Un enfoque similar se describe en el documento US 2015/0174642 A1.

25 El cuerpo base metálico o bien su producto semiacabado se compone, en el caso más sencillo, de un material metálico habitual tal como acero o una aleación de aluminio o magnesio.

30 Una forma de realización preferida de la invención prevé, sin embargo, que el cuerpo base metálico se componga de un acero, cuya estructura experimenta en el transcurso de la realización de la segunda reacción de reticulación una transformación y/o modificación. En este caso, se modifican particularmente las propiedades del material metálico, tales como, por ejemplo, la resistencia o la absorción de energía. Por ejemplo, pueden emplearse materiales de acero que se endurecen al calor, que se componen de una matriz ferrítica dilatada con fases martensíticas o bainíticas duras incorporadas en ella. Las dos modificaciones del material "transformación de fases del metal" y "reticulación final de la matriz" pueden, por lo tanto, llevarse a cabo en una etapa del proceso común, lo cual ahorra tiempo y energía.

35 La transformación de fases metalúrgica que se acaba de mencionar se describe ampliamente en "Structure and mechanical properties of dual phase steels", Ylva Granbom, Tesis doctoral de 2010, Royal Institute of Technology School of Industrial Engineering and Management SE-100 44 Estocolmo, Suecia.

40 Aceros con una estructura de este tipo, que posibilitan el aprovechamiento de este efecto metalúrgico, se designan aceros de fase dual (DP, por sus siglas en alemán) y comercialmente también aceros endurecidos por horneado (BHZ, por sus siglas en inglés). Preferiblemente, por lo tanto en el marco del procedimiento aquí descrito se emplea un cuerpo base o bien un producto semiacabado a base de un acero endurecido por horneado o a base de un acero de fase dual, dado que la resistencia de estos aceros, así como la de la composición de poliuretano reticulable en dos etapas puede aumentarse en las dos etapas de tratamiento térmico. Aceros BHZ o DP son ofrecidos

comercialmente por los grandes productores de acero para la construcción de carrocerías, tales como, por ejemplo, los aceros de fase dual DP-W® y DP-K® de ThyssenKrupp Steel Europe AG.

5 Si en el transcurso de la realización de la segunda reacción de reticulación se llevan a cabo todavía transformaciones metalúrgicas, las etapas de proceso llevadas a cabo previamente en presencia del cuerpo base metálico o bien de su producto semiacabado deberían tener lugar a temperaturas bajas, con el fin de que la modificación/transformación metalúrgica y la reticulación final de la matriz no se inicie prematuramente.

10 Según ello, un perfeccionamiento preferido del procedimiento prevé que el prensado del polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado tenga lugar a una temperatura de 20°C a 25°C. Estas temperaturas se encuentran bastante por debajo de aquellas a las que tiene lugar la segunda reticulación y una posible transformación metalúrgica. Estas temperaturas corresponden también a las temperaturas ambiente, normales en una nave de fabricación, de modo que no son necesarias medidas de regulación de la temperatura adicionales. En particular, los materiales preimpregnados de poliuretano aquí descritos no necesitan ser calentados a la temperatura ambiente antes de la colocación, ya que, a diferencia de los materiales preimpregnados epoxídicos, no son almacenados de manera refrigerada.

15 Bajo la condición de que un producto semiacabado del cuerpo base se proporcione y se conforme con polímero termoplástico adherido para formar el cuerpo base, la conformación del producto semiacabado para dar el cuerpo base debería tener lugar a una temperatura de 20°C a 150°C, con el fin de que la segunda reacción de reticulación no se desencadene durante la conformación. En la medida en que el producto semiacabado con el polímero termoplástico adherido al mismo esté todavía demasiado frío, el producto semiacabado se calienta antes de la conformación o bien se utiliza un útil de conformación caldeado.

20

25 Las chapas metálicas empleadas pueden proveerse eventualmente ya de una capa protectora frente a la corrosión. Entran en consideración chapas de acero zincadas galvánicamente o chapas revestidas con un barniz a base de poliuretano. También es posible que sobre la superficie metálica se encuentren todavía restos de un aceite de embutición profunda o sustancias similares que se emplean durante el proceso de conformación. La adherencia de la composición de poliuretano de acuerdo con la invención no se ve con ello esencialmente perjudicada.

30 El procedimiento aquí descrito se realiza de manera ideal distribuido en diferentes establecimientos. Estos pueden pertenecer a diferentes empresas y operar a gran distancia entre sí. Así, una empresa química puede proporcionar la composición reactiva y suministrar ésta a un fabricante de material preimpregnado. Éste aplica la composición sobre las fibras, lleva a cabo la primera reacción de reticulación y confecciona eventualmente además el polímero termoplástico con las fibras embutidas. La pieza componente híbrida propiamente dicha puede ser entonces conformada en un tercer fabricante, al proveer éste el cuerpo base metálico o bien su producto semiacabado de un refuerzo y eventualmente le conforma adicionalmente. La segunda reacción de reticulación puede tener lugar entonces todavía en una cuarta empresa, la cual lleva a cabo el barnizado por inmersión catódica de la pieza de trabajo y durante el secado al horno del barniz reticula finalmente la matriz termoplástica para formar el durómero.

35 En la medida en que el cuerpo base metálico o bien su producto semiacabado se proporcione todavía por un fabricante de metal, en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención participaron de manera determinante en conjunto cinco empresas especializadas. En ello se demuestra lo flexible que es llevar a cabo el presente procedimiento.

40 Después de llevar a cabo el procedimiento se dispone de una pieza componente híbrida que comprende un cuerpo base metálico, el cual está provisto de al menos un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso, comprendiendo el material compuesto fibroso una matriz duroplástica, basada en poliuretano y fibras embutidas en la misma. Este producto del procedimiento es asimismo objeto de la invención.

45 Un perfeccionamiento preferido prevé que el refuerzo de la pieza componente híbrida esté provisto en una cara vista de un revestimiento no portante. Una pieza componente híbrida con un revestimiento en la cara vista se obtiene debido a que el revestimiento – por ejemplo una película de metal o material sintético – se aplica por presión sobre la matriz todavía termoplástica. Se mantiene en la misma sin agentes de unión adicionales, tales como tornillos o adhesivo. El revestimiento puede ser barnizado junto con el cuerpo base metálico, por ejemplo de modo electrofóretico. Después, la pieza componente híbrida no se puede ya reconocer como tal, sino que al observador le aparece de forma puramente metálica.

50 Un punto de vista esencial de la invención aquí descrita es que el refuerzo del cuerpo base metálico con el material compuesto fibroso no es en toda la superficie, sino que se limita a una zona del cuerpo base metálico limitada y elegida de manera intencionada. El refuerzo se encuentra allí en donde en el uso previsto de la pieza componente híbrida actúe al menos temporalmente un máximo de carga local. Esto significa que en el entorno inmediato del refuerzo, por fuera de la zona reforzada, actúan solicitaciones mecánicas sobre la pieza componente híbrida

menores que dentro de la zona reforzada. De todos modos, esto no significa que la zona más intensamente solicitada de la pieza componente híbrida total (máximo global de sollicitación) tenga que encontrarse en el refuerzo. En la medida en que se manifiesten varios máximos de sollicitación locales, se han de prever de manera correspondiente varios refuerzos locales. Si estos se encuentran muy juntos uno junto a otro, pueden ser incluidos también por un refuerzo común.

La idea subyacente consiste en dimensionar la pieza componente híbrida de modo que al menos una zona más intensamente solicitada sea reforzada de manera preestablecida con el material compuesto fibroso, con el fin de ahorrar metal y, con ello peso (estructura ligera).

La forma, posición y orientación del refuerzo depende de la sollicitación de la pieza componente híbrida habitualmente a esperar. En el transcurso de la construcción de la pieza componente híbrida es necesario, por lo tanto, suponer las fuerzas y los momentos que actuarán en el uso posterior sobre la pieza componente híbrida y a partir de ello determinar los lugares de los máximos de sollicitación en la pieza componente híbrida. Estos lugares se han de reforzar entonces con el material compuesto fibroso. La geometría de los lugares determina en última instancia la configuración del refuerzo. Preferiblemente, las fibras se orientan en la dirección del flujo de fuerza a través de la zona reforzada. El hallazgo de los máximos de sollicitación locales se consigue sustentado por ordenador según el método de los elementos finitos (FEM, por sus siglas en alemán).

Dado que el uso previsto de la pieza componente híbrida determina su refuerzo, el uso de la pieza componente híbrida es conforme a la invención cuando tiene lugar de una manera en la que en el refuerzo actúa un máximo de sollicitación local.

La pieza componente híbrida se une preferiblemente de manera exclusiva a través del cuerpo base metálico a piezas componentes o grupos constructivos contiguos, dado que la unión al metal se puede resolver más fácilmente de manera constructiva que al material compuesto fibroso. La introducción de fuerza en el refuerzo tiene lugar, por consiguiente, de manera determinante a través de la superficie de contacto entre el cuerpo base metálico y la matriz y es garantizado por la buena adherencia al metal de la composición de poliuretano aquí propuesta.

## 25 Ejemplos

La invención se explica ahora con ayuda de ejemplos.

En todos los ensayos se elaboraron fibras de carbono del tipo Torayca FT 300 3K 200tex. Las fibras se encontraban en un tejido corporal como estructuras planas textiles (fabricante Engineered Cramer Composites (ECC), tipo Style e452). El peso por unidad de superficie ascendió a 200 g/m<sup>2</sup>.

Se utilizaron cuerpos base metálicos en forma de una columna B en miniatura que fueron proporcionados por la razón social Benteler Automobiltechnik. Los cuerpos base metálicos se componen de un acero conformado en caliente (aleación 22MnB5) o bien de una aleación de aluminio bien conformable.

En el Ejemplo Comparativo 0 no de acuerdo con la invención se eligió una composición de poliuretano reactiva que se preparó de acuerdo con el Ejemplo 2 del documento US 2014087613 A1. La receta se representa en la Tabla 0. Dado que el aglutinante no presenta grupos funcionales polares, los cuales se eligen de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato, no se trata de una receta de acuerdo con la invención.

Para el Ejemplo 1 de acuerdo con la invención se empleó una composición reactiva con una receta conforme a la Tabla 1

Denominación	Peso neto / % en peso	Fabricante o bien suministrador
Endurecedor con contenido en grupos uretdiona Vestagon B11604 (Contenido en NCO: 7,7%)	65,3	Evonik Industries
Aglutinante: Polieterpoliol tetrafuncional 4640 (Índice de OH: 630 mg de KOH/g)	10,9	Perstorp
Agente de desgasificación benzoína	0,2	Aldrich
Acetato de butilo	23,6	Fluka

40 **Tabla 0:** Receta 0 de la composición reactiva en el Ejemplo Comparativo 0

Denominación	Peso neto / % en peso	Fabricante o bien suministrador
Endurecedor con contenido en grupos uretdiona Vestagon BF1320 (Contenido en NCO: 14%)	27,7	Evonik Industries
Aglutinante: Polieterpoliol tetrafuncional Capa 4101 (Índice de OH: 224 mg KOH/g)	21,2	Perstorp
Co-aglutinante con contenido en grupos oxirano Resina Epikote 828	6,9	Momentive
Aradur 3380	1,1	Huntsman Advanced Materials
Aditivo TegoWet 500	0,3	Evonik Industries
Metilisobutilcetona	21,4	Fluka
Acetato de isopropilo	21,4	Fluka

**Tabla 1:** Receta 1 de la composición reactiva en el Ejemplo 1 de acuerdo con la invención

Las sustancias de partida de las Tablas se elaboraron en cada caso mediante un disolvedor para formar una solución homogénea, la composición reactiva.

- 5 Para el recubrimiento de la estructura plana textil con la composición reactiva, el tejido de fibras de carbono se impregnó con la solución y luego se secó en una estufa a 150°C durante 10 minutos. El contenido en volumen de fibras ascendió a 45 por ciento en volumen.

- 10 El polímero termoplástico obtenido con ello con las fibras embutidas (material preimpregnado) se almacenó a continuación de manera estimativa durante tres semanas a 20°C. Acto seguido se recortaron en cada caso cuatro capas con una medida de 8 x 4 cm y se prensaron para formar pilas con una prensa de laboratorio LaboPress P 400 S de la razón social Vogt a una temperatura de 150° y una presión de 3 bares (= 3\*10<sup>5</sup> Pa) durante 3 minutos. Después del prensado, las pilas se enfriaron de nuevo a 20°C.

- 15 La pila producida a partir de la receta 1 se pudo adornar a continuación como elemento de refuerzo local en las columnas B de miniatura. En virtud de la pegajosidad intrínseca del material preimpregnado, fue suficiente una presión con la fuerza de la mano sin un tratamiento previo adicional de la superficie metálica, con el fin de garantizar una adherencia suficiente en el caso de la manipulación ulterior, tanto sobre el acero como sobre el aluminio. No se utilizó un adhesivo adicional. Durante el transporte o en el giro de la pieza metálica en 180° no se produjo a pesar de ello desprendimiento alguno. La pieza de trabajo con el polímero termoplástico adherido a la misma se endureció luego a una temperatura de 200°C en el espacio de 30 minutos en una estufa sin fijación adicional. La adherencia al cuerpo base metálico se mantuvo en este caso, de modo que resultó una pieza componente híbrida reforzada localmente de forma duroplástica.

- 20 La adherencia de la pila producida a partir de la receta 0 no era, por el contrario, suficiente, el parche de refuerzo local se desprendió de nuevo de la superficie metálica.

- 25 La comparación enseña que solo la formulación de poliuretano de acuerdo con la invención es adecuada para el refuerzo local de piezas metálicas.

En el Ejemplo 1 se utilizó como co-aglutinante Resina Epikote 828 (una resina epoxídica) y como endurecedor correspondiente Aradur 3380 (en endurecedor epoxi). En lo que sigue se demuestra que también sin el uso de co-aglutinante y de un endurecedor correspondiente se puede alcanzar una mejor adherencia al metal que en el estado de la técnica (Ejemplo 0):

Denominación	Peso neto / % en peso	Fabricante o bien suministrador
Endurecedor con contenido en grupos uretdiona Vestagon B11604 (Contenido en NCO: 12.8 %)	37	Evonik Industries
Aglutinante: Policaprolactona: Capa 3031 (Índice de OH: 560 mg de KOH/g)	13	Perstorp
Disolvente metilisobutilcetona	25	Fluka

Denominación	Peso neto / % en peso	Fabricante o bien suministrador
Disolvente Acetato de isopropilo	25	Fluka

**Tabla 2:** Receta 2 de la composición reactiva en el Ejemplo 2 de acuerdo con la invención

Denominación	Peso neto / % en peso	Fabricante o bien suministrador
Endurecedor con contenido en grupos uretdiona Vestagon BF1320 (Contenido en NCO: 14 %)	33	Evonik Industries
Aglutinante: Policaprolactona: Capa 4101 (Índice de OH: 224 mg de KOH/g)	28	Perstorp
Disolvente metilisobutilcetona	19,5	Fluka
Disolvente Acetato de isopropilo	19,5	Fluka

**Tabla 3:** Receta 3 de la composición reactiva en el Ejemplo 3 de acuerdo con la invención

- 5 Con el fin de verificar la adherencia al metal se llevaron a cabo ensayos de resistencia al cizallamiento por tracción conforme a la norma DIN EN 1465.

10 Las probetas se fabricaron como sigue: sobre tiras metálicas de acero DC04 ZE 75/75 o bien de aluminio 6016 se prensó en cada caso un laminado que no había reaccionado a base de cuatro capas de material preimpregnado y se hizo reaccionar. El material preimpregnado consistía en las recetas 0, 1, 2, 3, así como en cada caso fibras de carbono Torayca FT 300 3K 200tex como tejido corporal con un peso por unidad de superficie de 200 g/m<sup>2</sup>. El laminado se preparó a 2,5\*10<sup>5</sup> mPa y 150°C durante 5 minutos, bajo estas condiciones no se produce reacción de reticulación alguna. El prensado y la reacción sobre el metal tuvieron lugar a 200°C, 2,5\*10<sup>5</sup> Pa durante 30 minutos. A continuación, la estructura en la prensa se enfrió a la temperatura ambiente bajo una presión de 2,5\*10<sup>5</sup> Pa durante otros 30 minutos.

- 15 En cada caso se examinaron cinco probetas de las combinaciones de material investigadas y se promedió la resistencia al cizallamiento por tracción medida. Los resultados del ensayo se exponen en la Tabla 4:

Ensayo	Metal	Receta	Resistencia al cizallamiento por tracción
I	Acero	0	0 MPa (no mensurable)
II	Aluminio	0	0,8 MPa
III	Acero	1	9,1 MPa
IV	Aluminio	1	7,8 MPa
V	Aluminio	2	4,3 MPa
VI	Aluminio	3	1,6 MPa

Tabla 4: Resultados de los exámenes de la resistencia al cizallamiento por tracción

20 Las resistencias al cizallamiento por tracción medidas según la norma DIN EN 1465 representan una medida relevante para la adherencia al metal. Según ello, la adherencia al metal de la receta 1 con co-aglutinante y endurecedor correspondiente es con mucho la mayor (compárense los Ensayos III y IV con todos los otros ensayos).

Sin embargo, también la receta 2, que se contenta sin co-aglutinante y endurecedor correspondiente, se adhiere sobre aluminio claramente mejor que la receta 0 conocida del estado de la técnica, que se basa en un poliéter-poliol (compárense el Ensayo V con los Ensayos I y II).

25

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de una pieza componente híbrida, con las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar una composición reactiva, que contiene al menos:
  - o al menos un endurecedor, el cual se trata de una uretdiona, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,
  - o al menos un aglutinante, el cual se trata de un compuesto de poliol, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo funcional polar el cual se elige de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato;
- 10 b) proporcionar fibras;
- c) cubrir las fibras con la composición reactiva;
- d) solicitar al menos la composición reactiva con calor con el fin de llevar a cabo una primera reacción de reticulación, en cuyo transcurso endurecedor y aglutinante se hacen reaccionar para formar un polímero termoplástico, embutiendo las fibras en el polímero termoplástico;
- 15 e) proporcionar un cuerpo base metálico o un producto semiacabado del mismo;
- f) colocar el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo en una zona localmente limitada del cuerpo base o bien de su producto semiacabado;
- g) presionar el polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado, de modo que las fibras se adhieran a través del polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado;
- 20 h) conformar el producto semiacabado con el polímero termoplástico adherido al mismo para formar el cuerpo base metálico, en la medida en que en la etapa e) se haya proporcionado únicamente un producto semiacabado del cuerpo base;
- 25 i) solicitar al menos el polímero termoplástico con calor con el fin de llevar a cabo una segunda reacción de reticulación, en cuyo transcurso el polímero termoplástico se hace reaccionar para formar un polímero duroplástico;
- k) obtener la pieza componente híbrida que comprende al menos el cuerpo base metálico que está provisto de al menos un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso, comprendiendo el material compuesto fibroso una matriz formada a partir del polímero duroplástico y, embutida en la misma, las fibras.
- 30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se proporciona por capas el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo, y por que se lleva a cabo varias veces de manera correspondiente la secuencia de etapas:

- 35 f) colocar el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo en una zona localmente limitada del cuerpo base o bien de su producto semiacabado;
- g) presionar el polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado, de modo que las fibras se adhieran a través del polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado;

con el fin de colocar y prensar por capas el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo.

40 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se proporciona por capas el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo, y por que las capas, en ausencia del cuerpo base o bien de su producto semiacabado se prensan para formar una pila, y por que la secuencia de etapas:

- 45 f) colocar el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo en una zona localmente limitada del cuerpo base o bien de su producto semiacabado;
- g) presionar el polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado, de modo que las fibras se adhieran a través del polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado;

tiene lugar de modo que la pila se coloca sobre el cuerpo base o bien su producto semiacabado y se prensa.

50 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado por que la segunda reacción de reticulación se lleva a cabo a una temperatura entre 160°C y 220°C.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el cuerpo base se compone de un acero que en el transcurso de la realización de la segunda reacción de reticulación experimenta una transformación y/o modificación de su estructura.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que la colocación y/o el prensado del polímero termoplástico al cuerpo base o bien a su producto semiacabado tiene lugar a una temperatura de 20°C a 25°C.
- 5 7. Procedimiento según la reivindicación 4 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6, bajo la condición de que se proporcione un producto semiacabado del cuerpo base y se conforme al cuerpo base con polímero termoplástico adherido, caracterizado por que la conformación del producto semiacabado para dar el cuerpo base tiene lugar a una temperatura de 20°C a 150°C, en caso necesario después de calentar el producto semiacabado y/o mediante el uso de un útil de conformación caldeado.
- 10 8. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que la primera reacción de reticulación se lleva a cabo en ausencia del cuerpo base metálico o bien de su producto semiacabado.
- 15 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que después de llevar a cabo la primera reacción de reticulación transcurre un espacio de tiempo de un día hasta un año hasta que se lleve a cabo la segunda reacción de reticulación, y por que el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo se almacena y/o transporta en este espacio de tiempo a temperaturas entre 15°C y 30°C.
- 20 10. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que como endurecedor se emplean uretdionas exentas de agentes de bloqueo, las cuales se preparan a partir de al menos una de las siguientes sustancias:  
diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI), 2-metilpentanodiisocianato (MPDI), mezclas a base de 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato y 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato (TMDI) y diisocianato de norbornano (NBDI).
- 25 11. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que como aglutinante se emplea al menos una policaprolactona.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado por que como aglutinante se emplea al menos un poliéster-poliol, cuyo índice de OH está entre 20 mg de KOH/g y 500 mg de KOH/g, su índice de acidez asciende a lo sumo a 2 mg de KOH/g y cuya masa molar se encuentra entre 100 g/mol y 5000 g/mol.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado por que la composición contiene al menos un co-aglutinante, empleándose como co-aglutinante resinas epoxídicas a base de bisfenol A-diglicidiléter, resinas epoxídicas a base de bisfenol F-diglicidiléter y tipos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 3,4-epoxiciclohexil-epoxietano o carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexano.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la composición contiene un endurecedor que se corresponde con el co-aglutinante, el cual se elige del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias:  
ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácidos policarboxílicos, poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas.
- 45 15. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 14, caracterizado por que la composición está exenta de sustancias que actúan de forma catalítica para la primera y/o segunda reacción de reticulación.
- 50 16. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 15, caracterizado por que la composición se proporciona en un disolvente líquido, en donde los componentes de la composición se disuelven y/o suspenden y/o dispersan en el disolvente, de modo que el recubrimiento de las fibras con la composición tiene lugar de modo que las fibras se impregnan con el disolvente y los componentes disueltos o bien suspendidos o bien dispersados en las mismas, y por que el disolvente es evaporado al menos en parte de las fibras en el transcurso de la realización de la primera reacción de reticulación, tratándose del disolvente de un éster o de una cetona o de una mezcla que contiene al menos un éster y/o al menos una cetona.
17. Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 16, caracterizado por que el polímero termoplástico con las fibras embutidas en el mismo se coloca sin el uso de un adhesivo adicional en la zona localmente limitada del cuerpo base o bien de su producto semiacabado.
18. Pieza componente híbrida que comprende un cuerpo base metálico, el cual está provisto de al menos un refuerzo local a base de un material compuesto fibroso, en donde el material compuesto fibroso comprende una

matriz duroplástica basada en poliuretano y fibras embutidas en la misma, caracterizada por que la pieza componente híbrida se produce mediante un procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 17.

5 19. Uso de una pieza componente híbrida según la reivindicación 18, de manera que sobre la pieza componente híbrida en la zona del refuerzo actúa un máximo de carga local.

20. Uso según la reivindicación 19, en el que la pieza componente híbrida está unida a piezas componentes o grupos constructivos contiguos exclusivamente a través del cuerpo base metálico.