

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 480**

51 Int. Cl.:

B29C 65/02 (2006.01)

B23K 26/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2017** **PCT/EP2017/070931**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2018** **WO18033625**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2017** **E 17764515 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** **EP 3500419**

54 Título: **Asociación híbrida de materiales entre una superficie metálica y una superficie polimérica del material, así como procedimiento para producir la asociación híbrida de materiales**

30 Prioridad:

18.08.2016 DE 102016215493

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2021

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**VAN DER STRAETEN, KIRA;
GILLNER, ARNOLD;
ENGELMANN, CHRISTOPH y
OLOWINSKY, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 811 480 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

Asociación híbrida de materiales entre una superficie metálica y una superficie polimérica del material, así como procedimiento para producir la asociación híbrida de materiales

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a una asociación híbrida de materiales entre un primer participante en la unión con una superficie metálica y un segundo participante en la unión con una superficie de material polimérica, así como a un procedimiento para la producción de la asociación híbrida de materiales.

Estado de la técnica

- 10 Por la expresión "asociación híbrida de materiales" se entiende una conexión de junta permanente entre al menos dos participantes en la unión que se componen de diferentes grupos de materiales. Las consideraciones ulteriores se limitan a asociaciones híbridas de materiales entre un primer participante en la unión consistente en un material metálico y un segundo participante en la unión consistente en un polímero.

- 15 Así, p. ej., cada vez resultan más importantes piezas componentes compuestas de fibras a base de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono o vidrio en combinación con piezas componentes metálicas en virtud de los requisitos existentes de reducción de peso con solicitaciones de resistencia constantes o mejoradas. El reto particular en el caso de asociaciones híbridas de materiales de este tipo estriba en crear una unión resistente y firme de manera permanente entre una superficie de metal y una de material sintético.

- 20 En virtud de las distintas temperaturas de fusión, así como de la compatibilidad química ausente entre materiales sintéticos y metales, una unión en arrastre de materia no es básicamente posible. A pesar de ello, resistencias de la asociación elevadas entre las superficies de metal y de material sintético se pueden realizar mediante la unión térmica por configuración de una unión en arrastre de forma. Para ello se requiere un pretratamiento de la superficie en la superficie de junta metálica, mediante la cual las estructuras de la superficie se introducen o bien incorporan en la superficie de junta metálica que son rellenadas o bien envueltas en el marco de un proceso de unión térmico subsiguiente por el material sintético plastificado y, de esta forma, procuran un agarre mecánico entre la superficie metálica y la superficie de material sintético consolidada.

- 25 La superficie metálica puede modificarse de manera adecuada, entre otros, mediante revestimiento, chorros de arena, fresado o estructuración láser, véase, para ello A. Heckert, M. F Zaeh: "Laser Surface Pre-Treatment of Aluminium for Hybrid Joints with Glass Fibre Reinforced Thermoplastics", En: Pysics Procedia 56 (2014),S. 1171-1181, 2014, así como A. Heckert, M. F Zaeh: "Laser Surface Pre-Treatment of Aluminium for Hybrid Joints with Glass Fibre Reinforced Thermoplastics," dado a conocer en: Journal of Laser Applications 27 (S2), págs. 29005-1-29005-5,(2015).

- 30 En el caso de la conexión de junta, el participante en la unión metálico y el polimérico son presionados uno contra otro mediante solicitud de fuerza. El participante en la unión polimérico, consistente la mayoría de las veces en un material termoplástico, contacta con el participante en la unión metálico a lo largo de una superficie de contacto común, a través de la cual el material termoplástico es calentado en la zona de unión, es decir, al menos próximo a la superficie de contacto, habitualmente mediante convección por el participante en la unión metálico y es plastificado localmente. Mediante la presión de unión aplicada externa, el material sintético reblandecido o bien plastificado es presionado en las estructuras del participante en la unión metálico y se consolida después de un subsiguiente enfriamiento.

- 35 40 En la memoria de patente alemana DE 10 2007 028 789 A1 se describe para ello un procedimiento para la unión de una pieza componente metálica con una pieza componente consistente en un material sintético termoplástico, en el que la pieza componente metálica es presionada solicitada por fuerza en la pieza componente termoplástica, mientras que la pieza componente metálica se calienta mediante radiación electromagnética y en la zona de contacto plastifica el material termoplástico y en el transcurso del proceso de penetración es expulsada localmente y es rodeada por el material termoplástico plastificado.

- 45 A partir del documento DE 10 2011 100 449 A1 se puede desprender un procedimiento para la producción de un cuerpo compuesto a base de al menos una pieza componente metálica a ser pre-acabada y al menos una pieza componente de material sintético, en el que en la superficie de unión de la pieza componente metálica se estampan elementos dentados, los cuales, basándose en un plan de solicitud, son dimensionados de manera adecuada y son doblados hacia afuera del plano de unión. A continuación, la superficie de unión metálica previamente confeccionada de esta manera es recubierta por inyección, en el marco de un procedimiento de colada por inyección estándar, con un material sintético plastificado, con lo cual los elementos de dentado están firmemente anclados al consolidar el material sintético dentro de la pieza componente de material sintético anexionada. Alternativamente a la técnica de estampación se ofrece la posibilidad de realizar estructuras de la superficie adecuadas con ayuda de un procedimiento de igualación por láser. Procedimientos de igualación por láser conocidos emplean fuentes de rayos láser tanto continuas como pulsadas. En el caso de utilizar fuentes de rayos láser de emisión continua, se utilizan fuentes de radiación con un elevado brillo, con lo cual el rayo láser y la potencia del láser ligada al mismo se

pueden enfocar sobre una superficie muy pequeña. Durante la irradiación con un láser de emisión continua, el metal se funde localmente en la superficie y la masa fundida es movida, en virtud de una evaporación local de la superficie y de la dinámica de fusión provocada mediante la tensión superficial, de la zona de interacción del rayo láser. En el caso de una elevada velocidad de barrido con la que el rayo láser es conducido sobre la superficie metálica a mecanizar, resultan por ambas caras resaltos metálicos de una masa fundida que se consolida de nuevo, que sobresalen de la superficie metálica a ambos lados de la banda de barrido.

En función de la banda de barrido, con un procedimiento de este tipo se pueden alcanzar determinados contornos geométricos sobre la superficie metálica a mecanizar, por ejemplo en forma de líneas, líneas cruzadas o estructuras en forma de estrella tal como se puede deducir de la aportación de A. Rösner, "Zweistufiges, laserbasiertes Fügeverfahren zur Herstellung von Kunststoff-Metall-Hybridbauteilen Dissertation RWTH, Aachen, 2014. Si los contornos geométricos incorporados mediante la radiación láser cw en la superficie metálica son recorridos varias veces conforme a la posición por el rayo láser, entonces se forman depresiones que penetran cada vez más profundamente en la superficie metálica con los denominados destalonamientos, los cuales, en un posterior proceso de unión, son rellenados con material sintético termoplástico plastificado y sirven como puntos o bien zonas de agarre mecánicos.

También en el caso de utilizar fuentes de rayos láser accionadas de forma pulsada se pueden generar estructuras con destalonamientos en las superficies metálicas que posibilitan una unión en arrastre de forma de material sintético y metal. De la memoria de patente DE 10 2014 008 815 A1 se desprende para ello un procedimiento para la producción de una asociación de materiales a base de metal y material sintético para formar una pieza componente híbrida de material sintético-metal, en el que para la mejora de la adherencia se incorporan en la superficie del metal, mediante radiación láser de pulsos cortos, destalonamientos macroscópicos y/o microscópicos distribuidos arbitrariamente de forma estocástica. Los destalonamientos generados en la superficie metálica se rellenan, al menos en parte, a continuación en un proceso de colada por inyección con un material sintético plastificado, de modo que en cada caso se configura un agarre posterior del material sintético consolidado dentro de los destalonamientos para una conexión de unión resistente entre la pieza componente de metal y de material sintético.

El documento DE 10 2007 023 418 B1 describe otro procedimiento para la asperización, en particular de una superficie de unión metálica, con el fin de una conexión de unión mejorada entre la superficie metálica y un cuerpo de material sintético, en el que la superficie metálica es irradiada, mediante un rayo láser pulsado, el cual está dirigido bajo un ángulo de inclinación predeterminado de manera establecida oblicuo a la superficie metálica y allí configura, bolsillos moldeados orientados oblicuamente a la superficie metálica, formando los distintos bolsillos moldeados destalonamientos con relación a la superficie metálica. En una posterior etapa del procedimiento, la superficie metálica asperizada de esta manera es revestida con una capa de inyección térmica, en particular una capa de inyección LDS, en donde las bolsas moldeadas son llenadas, al menos en parte, con material sintético y, de este modo, se configura una conexión de unión resistente entre la pieza componente de metal y de material sintético.

La memoria de patente DE 10 2008 040 782 A1 da a conocer una asociación micro- y nano-estructurada de piezas componentes, la cual ha de disponer de una adherencia mejorada entre los dos participantes en la unión y, adicionalmente, a través de una unión en arrastre de forma.

La memoria de patente DE 10 2013 211 139 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de una asociación de piezas componentes, así como una asociación de piezas componentes a base de una primera pieza componente metálica y una segunda pieza componente de material sintético, rellenando el material de la segunda pieza componente depresiones que fueron introducidas en la pieza componente metálica. La memoria de patente DE 10 2013 211 139 A1 da a conocer, en particular, un procedimiento para la producción de una asociación híbrida de materiales entre un primer participante en la unión con una superficie metálica y un segundo participante en la unión con una superficie de material polimérico, con la combinación de las siguientes etapas de procedimiento:

- estructuración de la superficie metálica del primer participante en la unión con una radiación láser de pulsos ultracortos que presenta una duración del pulso en el intervalo de picosegundos o femtosegundos, de modo que las depresiones microestructuradas que penetran en la superficie metálica se configuran de manera que las depresiones microestructuradas están configuradas a modo de agujero ciego,
- solicitud de la superficie metálica estructurada con un material polimérico, y
- consolidación del material polimérico bajo la formación de al menos una conexión de unión entre el segundo participante en la unión y el primer participante en la unión. Para la mejora de la adherencia entre las piezas componentes, la superficie metálica es provista de un revestimiento que es previamente tratado termoquímicamente. El pretratamiento térmico conduce a la formación de poros hasta formar destalonamientos con dimensiones en el intervalo de los micrómetros.

Además, de las memorias de patente EP 2 127 865 A1 y US 2010/0279120 A1 se pueden deducir en cada caso asociaciones de metal-material sintético. Con los fines de una mejora de la adherencia entre el participante de material sintético y el metálico, en el documento EP 2 127 865 A1 se propone estructurar la superficie de unión del

participante metálico en forma de una placa de aluminio, en el marco de un ataque químico. La memoria de patente US 2010/0279120 A1 sugiere, por el contrario, tratar previamente la superficie de unión del participante metálico químicamente con el fin de influir de manera preestablecida a las fuerzas de unión de la superficie adhesivas que actúan de forma atrayente sobre el participante de material sintético.

5 Todos los procedimientos de estructuración láser conocidos y las estructuras de superficie formadas con los mismos, que sirven como estructuras de anclaje mecánicas para un participante de material sintético, el cual se une en el transcurso de un proceso de unión térmico a la superficie metálica previamente confeccionada de manera correspondiente, se distinguen por geometrías estructurales en el intervalo de los milímetros o bien en el intervalo de los micrómetros próximos a los milímetros. El efecto responsable de la unión de los dos materiales se describe en este caso siempre como efecto en arrastre de forma.

Descripción de la invención

La invención tiene por misión perfeccionar una asociación híbrida de materiales entre un primer participante en la unión con una superficie metálica y un segundo participante en la unión con una superficie de material polimérico, así como un procedimiento para la producción de una asociación híbrida de materiales respectiva, de modo que las calidades de unión deben mejorarse de manera significativa en relación con la vida útil y la resistencia de la asociación. En particular, se trata de mejorar la asociación de unión entre la superficie metálica y la superficie de material sintético sin una inversión suplementaria de la técnica del procedimiento digna de mención, así como también relevante para los costes. Además, se trata de renunciar a todas aquellas sustancias aditivas que influyan sobre la conexión de unión.

La solución del problema en el que se basa la invención se indica en la reivindicación 1. Objeto de la reivindicación 10 es un procedimiento para la producción de la asociación híbrida de materiales de acuerdo con la solución. Características que perfeccionan la idea de la invención de manera ventajosa son objeto de las reivindicaciones dependientes, así como se pueden deducir de la descripción ulterior, en particular haciendo referencia a los ejemplos de realización.

Partiendo de una asociación híbrida de materiales en sí conocida entre un primer participante en la unión con una superficie metálica microestructurada y un segundo participante en la unión con una superficie de material polimérico, en la que las depresiones microestructuradas que penetran en la superficie metálica están rellenas, al menos en parte, con un material polimérico, de modo que las zonas de la superficie metálica asociables a las depresiones microestructuradas están cubiertas directamente, al menos en parte, con la superficie polimérica del material del segundo participante en la unión, la asociación de materiales conforme a la solución se caracteriza porque las zonas de la superficie metálica asociables a las depresiones microestructuradas presentan completamente nanoestructuras, estando las depresiones microestructuradas configuradas a modo de agujero ciego o como orificios de paso que penetran por completo en el primer participante en la unión y disponen de relaciones de aspecto, es decir, una relación de profundidad de la estructura/diámetro ≥ 5 . Entre las zonas de la superficie metálica provistas de nanoestructuras de las depresiones microestructuradas del primer participante en la unión y la superficie polimérica del material del segundo participante en la unión se forma, al menos una conexión de unión que se basa en fuerzas de adhesión y/o en enlaces covalentes.

Así, conforme a la solución, se ha reconocido que mediante la previsión adicional de nanoestructuras sobre las microestructuras existentes se configuran fuerzas de unión que actúan de forma adherente superficialmente en forma de fuerzas de adhesión y/o fuerzas de unión covalentes entre la superficie metálica y la superficie de material sintético, con lo cual se alcanza una resistencia de unión significativamente más elevada en comparación con asociaciones híbridas de materiales que se basan puramente en uniones en arrastre de forma mecánicas mediante destalonamientos. En particular, la combinación a base de un agarre mecánico del polímero con el metal microestructurado y la nanoestructura en las depresiones y sobre las superficies metálicas determina un claro aumento de la resistencia de unión al aumentar la adherencia del polímero a la superficie metálica mediante el aumento de la adhesión específica mediante las nanoestructuras y, con ello, se impide un desprendimiento del polímero de las depresiones. Al mismo tiempo tiene lugar la transmisión de fuerzas macroscópicas entre la pieza componente polimérica y la pieza componente metálica mediante agarre mecánico en las depresiones de la pieza componente metálica.

Las depresiones microestructuras provistas de nanoestructuras del primer participante en la unión metálica están configuradas preferiblemente de modo que una superficie metálica asociable a las depresiones microestructuradas, condicionada por las nanoestructuras, se aumenta en al menos un factor de aumento de la superficie Δ de 1,5, de manera particularmente preferida $\Delta = 3 \pm 0,5$. Con ello, las fuerzas de adhesión y/o las fuerzas de unión covalentes que actúan entre las zonas de la superficie metálica provistas de nanoestructuras de las depresiones microestructuradas del primero participante en la unión y la superficie polimérica del material del segundo participante en la unión se pueden incrementar con respecto a zonas de la superficie no provistas de nanoestructuras de manera significativa, es decir, en el menos un 10 %. De este modo, se dificulta considerablemente un desprendimiento del material sintético de las microestructuras superpuestas con nanoestructuras, es decir, el desprendimiento de la unión en arrastre de forma del material sintético dentro de las microestructuras nanoestructuradas.

No necesariamente, sin embargo de forma ventajosa, las nanoestructuras están dispuestas distribuidas preferiblemente de forma periódica sobre las zonas de la superficie metálica microestructuradas de las microestructuras. Investigaciones en las estructuras conformes a la solución, consistentes en la combinación de nanoestructuras y microestructuras, demuestran que las nanoestructuras en forma de depresiones locales o bien muescas cóncavas con dimensiones de unos pocos cientos hasta mil nanómetros están dispuestas de manera distribuida por las zonas de la superficie metálica microestructurada. Las zonas de la superficie metálica microestructuradas, revestidas con nanoestructuras, afectan, en particular, a las paredes interiores de las depresiones microestructuradas incorporadas en la superficie metálica.

Además, se reconoce que el efecto conforme a la solución de las fuerzas de adhesión que se configuran o bien uniones covalentes entre la superficie metálica y la superficie del material polimérico se configura independientemente de la disposición y de la orientación en el espacio tanto de las depresiones microestructuradas como de las nanoestructuras que cubren las depresiones microestructuradas, es decir, las depresiones microestructuradas que se superponen con nanoestructuras son, en una forma de realización preferida, independientes de la dirección entre sí, es decir, están dispuestas de manera estocásticamente distribuida a lo largo de la superficie metálica del primer participante en la unión.

Materiales o bien combinaciones de materiales preferidos para la realización de una asociación híbrida de materiales configurada conforme a la solución son, por ejemplo, acero, aluminio, titanio o cobre para el participante en la unión metálica, así como polímeros en forma de termoplastos, duroplastos, polímeros híbridos, tales como, por ejemplo, ormocerams, por nombrar solo unos pocos, para el segundo participante en la unión que presenta la superficie de material polimérico. Los materiales poliméricos precedentes pueden servir, además de ello, en una forma de realización preferida, para una asociación híbrida de materiales como material de la matriz para la mezcla de porciones de partículas de fibras o sólidas, así como de porciones dispersadas, en donde para la configuración de la conexión de unión configurada conforme a la solución entre los dos participantes en la unión, la matriz de material polimérico elegida en cada caso determina de forma determinante la humectación y el contacto íntimo de la superficie, realizado con ello y basado en la adhesión y/o en enlaces covalentes, entre la superficie metálica del primer participante en la unión, así como la superficie de material polimérico del segundo participante en la unión.

Como ya se ha mencionado precedentemente, con el fin de la estructuración de la superficie metálica del primer participante en la unión, la superficie metálica es irradiada varias veces con radiación láser de pulsos ultracortos, es decir, longitudes de pulsos láser de 1 a 1000 picosegundos, y/o con longitudes de pulsos láser con 1 a 1000 femtosegundos. En este caso, el rayo láser pulsado es desviado dinámicamente mediante una óptica de barrido para la configuración sobre la superficie metálica a mecanizar basándose en un modelo de barrido predeterminado, de modo que zonas o bien puntos de la superficie metálica individuales son solicitados varias veces, preferiblemente de 10 a 50 veces con pulsos láser. En el caso de cada una de las distintas aplicaciones láser en el lugar de la superficie metálica se forma una microerosión local, en la que se desprende vapor del metal, el cual conduce a una erosión local del material y conduce a una microcavidad. En función de los parámetros del láser, junto a la microerosión también pueden configurarse masas fundidas superficiales a nanoescala o microescala, las cuales conducen asimismo a una superficie microestructurada y/o nanoestructurada. En el curso de al menos una repetición única de una aplicación de pulsos láser a una microcavidad ya consolidada, la radiación láser es absorbida en el fondo de la microcavidad, con lo cual se configura de nuevo una masa fundida metálica que asciende en parte junto a las paredes de la cavidad ya presentes y se consolida allí. Además, dentro de la microcavidad se forman porciones de vapor de metal, las cuales ascienden en función del tamaño y la forma de la microcavidad y se consolidan en las paredes laterales de la microcavidad en el curso de una recondensación y allí se depositan. De este modo se forman depresiones microestructuradas con destalonamientos, en las cuales, después de un relleno correspondiente con material polimérico, se configuran los agarres mecánicos ya mencionados entre el primer y el segundo participante en la unión.

Mediante el empleo de radiación láser de pulsos ultracortos se produce, durante la aplicación de los pulsos láser en las microcavidades que se configuran, por ejemplo, manifestaciones de interferencia y/o modulaciones locales de la interacción entre la radiación láser y la pieza de trabajo que, en última instancia, son la causa de la configuración de nanoestructuras en las zonas de la superficie metálica de las depresiones microestructuradas, así, en particular, en las paredes internas de las microcavidades que se configuran. Según el conocimiento actual de los procesos que resultan en el caso de la aplicación de radiación láser de pulsos ultracortos en la superficie metálica, la intensidad de campo de la irradiación interactúa o bien interfiere en la radiación láser con los plasmones excitados próximos a la superficie en forma de distribuciones periódicas de electrones en el material metálico y/o interactúa con tensiones superficiales térmicas, electrónicas y/o metalúrgicas que se configuran en la superficie del metal, de modo que, como resultado, se configuran nanoestructuras en la superficie. Precisamente estas nanoestructuras cooperan esencialmente en el aumento de la resistencia de unión de la unión de superficie material sintético-metal.

Las nanoestructuras generadas adicionalmente a las microestructuras presentes son capaces de manera decisiva de influir sobre la energía de la superficie del metal y, con ello, determinan el comportamiento de humectación inherente a la superficie del metal, con lo cual se configura un efecto de adhesión elevado y, con ello, técnicamente aprovechable entre el metal y el material sintético, así, en particular, entre la superficie del metal nanoestructurada y microestructurada del primer participante en la unión y la superficie polimérica del segundo participante en la unión.

Con el fin de mejorar el comportamiento de humectación de una superficie metálica con un material polimérico, es válido adaptar la energía de la superficie metálica a la energía de la superficie polimérica. En función de la energía de la superficie específica del polímero y de la superficie metálica estructurada, las legitimidades válidas en este caso pueden describirse por las teorías conocidas según Wenzel y Cassie-Baxter.

- 5 La combinación a base de nanoestructuras y microestructuras aplicadas sobre la superficie metálica del primer participante en la unión posibilita una humectación completa de un polímero presente en forma fluida para la configuración de una asociación híbrida de los materiales que va más allá del simple arrastre en forma y que se basa en un efecto adhesivo adicional.

- 10 Después de la confección previa precedente de la superficie metálica estructurada del primer participante en la unión, se trata de unir a la superficie metálica estructurada del primer participante en la unión el segundo participante en la unión consistente preferiblemente por completo en un material polimérico. Eso tiene lugar preferiblemente de modo que el material polimérico del segundo participante en la unión es aplicado por completo o en el área de la zona de unión en forma plásticamente fluida sobre la superficie metálica estructurada, con el fin de rellenar de esta forma, al menos en parte, las depresiones microestructuradas, con lo cual las zonas de la superficie metálica microestructuradas y nanoestructuradas de las depresiones microestructuradas son humectadas, al menos en parte, con el material polimérico fluido. El proceso de humectación es sustentado, además, mediante las fuerzas de adhesión que se configuran entre el material polimérico fluido y la superficie nanoestructurada o bien las fuerzas de unión covalentes, con lo cual se optimiza el proceso de humectación en relación con una humectación de la superficie completa.

- 20 En una variante del procedimiento preferida, la superficie metálica nanoestructurada y microestructurada, previamente confeccionada, se pone en contacto de forma solicitada por presión con un segundo participante en la unión, consistente en un material termoplástico. A continuación, el material termoplástico del segundo participante en la unión se calienta y plastifica, al menos localmente, en la zona del contacto de la superficie entre la superficie metálica y la superficie del material termoplástico, de modo que el material termoplástico fluido rellena las microestructuras de la superficie metálica y humedece, al menos en parte, las nanoestructuras sobre las zonas de la superficie metálica del primer participante en la unión. Finalmente, tiene lugar un enfriamiento y una consolidación del material termoplástico bajo la configuración de la asociación híbrida de materiales conforme a la solución.

- 25 Preferiblemente, el calentamiento local del segundo participante en la unión consistente en material termoplástico dentro de la zona de unión tiene lugar a través de una conducción por convección del calor de parte del primer participante en la unión metálico calentado, el cual es calentado, por ejemplo, por medio de inducción, elementos calefactores, ultrasonidos, radiación láser o radiadores IR.

- 30 Por el contrario, si el segundo participante en la unión se compone de un material sintético duroplástico, por ejemplo una resina endurecible, entonces no se requiere un reblandecimiento térmico del material polimérico del segundo participante en la unión, más bien la superficie metálica previamente estructurada del primer participante en la unión se rellena con el material sintético duroplástico que está presente en una forma fluida. También en este caso, entre el material sintético duroplástico y la superficie metálica microestructurada y nanoestructurada se forman, junto a las uniones en arrastre de forma en sí conocidas, que conducen a agarres mecánicos, también fuerzas adhesivas basadas en fuerzas de adhesión y/o enlaces covalentes entre la superficie metálica y la superficie de material duroplástica adicionalmente consolidada del segundo participante en la unión.

- 35 El procedimiento conforme a la solución para la producción de una asociación híbrida de materiales entre un primer participante en la unión que presenta una superficie metálica y un segundo participante en la unión que presenta una superficie de material polimérico se puede modificar también de manera ventajosa debido a que el primer participante en la unión con una superficie metálica pre-acabada se utiliza como componente integral en el marco de un proceso de producción para una pieza componente de material sintético consistente en material termoplástico. Así, por ejemplo, una pieza componente metálica correspondientemente pre-confeccionada se puede integrar en forma de un componente adicional, por ejemplo como marcador o inserción, en proceso de colada por inyección, prensado por inyección, prensado continuo o de laminación. En este caso, se suprime la necesidad de proporcionar un segundo participante en la unión consistente en material polimérico, para cuya unión éste debe estar presente en forma fluida o debe ser transformado en una forma fluida.

- 40 La asociación híbrida de materiales de acuerdo con la solución entre un participante en la unión metálico y uno polimérico se puede caracterizar de manera resumida mediante las siguientes propiedades:

- unión estable entre el material sintético y el metal sin utilizar pegamentos u otras sustancias aditivas.
- el material polimérico rellena ampliamente las microestructuras y nanoestructuras incorporadas en la superficie metálica y aprovecha efectos de agarre mecánicos entre la superficie de material sintético y la metálica.
- 55 - mediante la superficie activa fuertemente ampliada, condicionada por la microestructuración y nanoestructuración de la superficie metálica, existe un aprovechamiento mejorado de fuerzas físicas en el plano nanométrico.

- la elevada resistencia generada con la asociación híbrida de materiales conforme a la solución es equiparable a la de uniones por pegamento.

Breve descripción de la invención

5 La invención se describe en lo que sigue sin limitación de la idea general de la invención con ayuda de ejemplos de realización, haciendo referencia a los dibujos. Muestran:

La Fig. 1, representación de las microestructuras y nanoestructuras superpuestas para la unión de un material sintético con metal y,

las Fig. 2a, b una fotografía por microscopía de electrones de barrido de una superficie metálica preestructurada.

Formas para la realización de la invención, aplicabilidad industrial

10 La Figura 1 muestra de forma fuertemente esquematizada una asociación híbrida de unión entre un primer participante en la unión 1 con una superficie metálica 2, así como un segundo participante en la unión 3 consistente en material polimérico. La superficie metálica 2 del primer participante en la unión 1 dispone de depresiones 4 microestructuradas, cuyos diámetros d , así como profundidades de estructura s máximos presentan dimensiones entre 1 μm y 1000 μm . Las depresiones 4 microestructuradas presentan en sus paredes internas 5, que corresponden a las zonas de la superficie metálica asociadas a las depresiones 4 microestructuradas, 15 microestructuras M, así como nanoestructuras N no deducibles de la Figura 1. Las nanoestructuras N están superpuestas a las microestructuras M a lo largo de las zonas 5 de la superficie metálica microestructuradas.

La combinación a base microestructuras M y nanoestructuras N se puede deducir de la fotografía al microscopio de electrones de barrido ilustrada en la Figura 2a, que representa una vista en planta sobre una zona 5 de la superficie estructurada con microestructuras y nanoestructuras M, N de la superficie metálica 2 del primer participante en la unión 1. La Figura 2b muestra un corte, reducido en un factor de 2, de la superficie metálica 2 microestructurada y nanoestructurada del primer participante en la unión.

Mediante la irradiación múltiple precedentemente explicada de la superficie metálica 2 con rayos láser de pulsos ultracortos se configuran depresiones 4 que se extienden en la profundidad de la superficie metálica 2, que poseen una relación de profundidad a anchura (s/d) de al menos un factor de 5. Al menos las zonas 5 de la superficie metálica orientadas hacia las distintas depresiones 4 están provistas de nanoestructuras N que se representan destacadas en contraste a modo de poros o bien muescas en la representación conforme a la Figura 2a.

Mediante la disposición múltiple de depresiones 4 dispuestas una junto a otra se forman resaltos 6 en forma de cono, las denominadas CLP, Cone Like Protrusions, cuya superficie está cubierta preferiblemente por completo con nanoestructuras N. Los resaltos 6 en forma de cono se configuran en el caso de fluencias de medias a elevadas y, en particular, en el caso de pulsos de cortos a ultracortos en el intervalo de los picosegundos o bien femtosegundos de la radiación láser.

En el caso de la mecanización por radiación láser de una superficie metálica consistente, por ejemplo, en acero, que es solicitada múltiples veces con rayos láser de pulsos ultracortos, la configuración de las depresiones 4 microestructuradas se representan como estructuras individuales en negro en forma de agujeros. Lo característico de la configuración de la estructura sobre una superficie de acero es una coloración en negro progresiva de forma continua de la superficie metálica.

Mediante las nanoestructuras N que se configuran adicionalmente a las microestructuras M en el caso de la irradiación con láser de pulsos ultracortos, se amplía significativamente la relación superficie-volumen con respecto a una superficie metálica provista únicamente de microestructuras, o bien la superficie se vuelve significativamente más reactiva para la adhesión específica y/o el enlace covalente con respecto a un participante en la unión provisto solo de microestructuras, con lo cual se aumenta el efecto de unión adhesiva y/o covalente o bien adherente entre una superficie de material sintético y una superficie metálica estructurada de este modo o se configura solo en el marco técnicamente aprovechable.

45 La superficie metálica estructurada conforme a la solución forma la premisa de una asociación híbrida de materiales con una resistencia de unión significativamente más elevada que se basa en las fuerzas de unión adhesivas o bien covalentes ente las microestructuras nanoestructuradas y un material polimérico o bien material. De esta forma, las microestructuras procuran, en primer término, la configuración de uniones con arrastre en forma en sí conocidas, por ejemplo en forma de agarres mecánicos, que sirven para una transferencia íntima y grande de fuerzas, mientras 50 que, por el contrario, las nanoestructuras están en condiciones de generar fuerzas de adhesión superficiales entre la superficie metálica y la superficie polimérica. Las nanoestructuras son capaces de influir significativamente en la energía superficial de la superficie metálica sin cualesquiera sustancias aditivas o capas intermedias.

El ejemplo de realización ilustrado en las Figuras 2a y b para la estructuración de una superficie metálica refleja, junto a la combinación conforme a la solución a base de microestructuras y nanoestructuras, una propiedad ventajosa adicional, a saber, el principio de disposición de microestructuras organizadas por sí mismas en forma de 55

los resaltos 6 precedentemente descritos como cónicos, abreviados CLP, que se configuran en cada caso en torno a depresiones 4 microestructuradas y nanoestructuradas directamente contiguas. La aplicación del láser de pulsos ultracortos sobre la superficie metálica a estructurar se lleva a cabo preferiblemente de manera que las microestructuras 6 organizadas por sí mismas se configuran distribuidas en la superficie ampliamente de la misma manera sin influencia técnica del proceso adicional.

Lista de símbolos de referencia

	1	primer participante en la unión
	2	superficie metálica
	3	segundo participante en la unión
10	4	depresiones microestructuradas
	5	zona de la superficie metálica, pared interna de las depresiones microestructuradas
	6	cuerpo cónico, CLP
	M	microestructura
	N	nanoestructura
15	d	diámetro
	s	profundidad de estructura

REIVINDICACIONES

1. Asociación híbrida de materiales entre un primer participante en la unión (1) con una superficie metálica (2) y un segundo participante en la unión (3) con una superficie de material polimérico, en la que la superficie metálica (2) presenta depresiones (4) microestructuradas que poseen diámetros (d) y profundidades de estructura (s) con dimensiones en el intervalo de micrómetros y están rellenas, al menos en parte, con material polimérico, de modo que zonas (5) de la superficie metálica asociables a las depresiones (4) microestructuradas están cubiertas directamente, al menos en parte, con la superficie de material polimérico del segundo participante en la unión (3), en donde las depresiones (4) microestructuradas están configuradas a modo de agujero ciego o como orificios de paso que atraviesan por completo al primer participante en la unión, caracterizada por que las zonas (5) de la superficie metálica asociables a las depresiones (4) microestructuradas presentan por completo nanoestructuras (N), por que las depresiones (4) microestructuradas poseen una relación de aspecto, es decir, relación de profundidad de estructura/diámetro igual a o mayor que 5, y por que entre las zonas (5) de la superficie metálica provistas de nanoestructuras (N) de las depresiones (4) microestructuradas del primer participante en la unión (1) y la superficie de material polimérico del segundo participante en la unión (3) existe al menos una conexión de unión basada en fuerzas de adhesión y/o en enlaces covalentes.
2. Asociación híbrida de materiales según la reivindicación 1, caracterizada por que el segundo participante en la unión (3) se compone de un polímero que es capaz de transformarse de una fase fluida en una fase sólida y se elige de uno de los siguientes materiales poliméricos: termoplasto, duroplasto, polímero híbrido, ormocera, elastómero.
3. Asociación híbrida de materiales según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el segundo participante en la unión (3) se compone de un material híbrido con una matriz de material polimérico en la que está contenida al menos una porción de fibras, una porción de partículas sólidas o una porción dispersada.
4. Asociación híbrida de materiales según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que las microestructuras y nanoestructuras están incorporadas en la superficie metálica (2) del primer participante en la unión mediante desprendimiento de material inducido por rayos láser por medio de radiación láser de pulsos ultracortos.
5. Asociación híbrida de materiales según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que las zonas (5) de la superficie metálica provistas de nanoestructuras (6) están cubiertas, en el curso de un proceso de humectación en el que el material polimérico del segundo participante en la unión (3) es capaz de fluir y una posterior consolidación del material polimérico, con la superficie de material polimérico del segundo cuerpo de unión.
6. Asociación híbrida de materiales según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que las depresiones (4) microestructuradas presentan, al menos por zonas, zonas (5) de la superficie metálica microestructuradas que están unidas con la superficie de material polimérico del segundo cuerpo de unión, al menos en el curso de una unión en arrastre de forma transmisora de fuerza, y por que entre las nanoestructuras (N) presentes en las zonas (5) de la superficie metálica y la superficie de material polimérico del segundo cuerpo de unión existe una unión de la superficie que se adhiere de forma adhesiva.
7. Asociación híbrida de materiales según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que las depresiones (4) microestructuradas provistas de nanoestructuras (N) del primer participante en la unión (1) metálica están configuradas de manera que una superficie (5) metálica asociable a las depresiones (4) microestructuradas está ampliada, condicionado por las nanoestructuras (N), en al menos un factor de aumento de la superficie Δ de 1,5.
8. Asociación híbrida de materiales según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que las fuerzas de adhesión y/o fuerzas de unión covalente que actúan entre las zonas (5) de la superficie metálica provistas de nanoestructuras (N) de las depresiones (4) microestructuradas del primer participante en la unión (1) y la superficie de material polimérico del segundo participante en la unión (3) están aumentadas en al menos un 10 % con respecto a zonas (5) de la superficie no provistas de nanoestructuras (N).
9. Asociación híbrida de materiales según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que las depresiones (4) poseen dimensiones entre 1 μm y 1000 μm , y las nanoestructuras (N) poseen dimensiones entre 100 nm y 1000 nm.
10. Procedimiento para la producción de una asociación híbrida de materiales entre un primer participante en la unión (1) con una superficie metálica (2) y un segundo participante en la unión (3) con una superficie de material polimérico, con la combinación de las siguientes etapas de procedimiento:
 - estructuración de la superficie metálica (2) del primer participante en la unión (1) con una radiación láser de pulsos ultracortos que presenta una duración del pulso en el intervalo de picosegundos o femtosegundos, de modo que depresiones (5) microestructuradas que penetran en la superficie metálica (2) se configuran en cada caso con superficies metálicas que presentan microestructuras y nanoestructuras (M o bien N) de manera que las depresiones (4) microestructuradas se configuran a modo de agujero ciego o como orificios de paso que atraviesan por completo al primer participante en la unión (1) y poseen una relación de aspecto, es decir, una relación de profundidad de estructura/diámetro igual a o mayor que 5, en donde las nanoestructuras (N) cubren

por completo a las depresiones (4) microestructuradas, o provisión de un primer participante en la unión (1) estructurado de esta manera,

- 5 - solicitud de la superficie metálica (2) estructurada con material polimérico, mediante humectación, al menos por zonas, de las zonas (5) de la superficie metálica, provista de microestructuras y nanoestructuras (M o bien N) del primer participante en la unión (1) con el material polimérico presente en forma fluida y
- 10 - consolidación del material polimérico bajo la formación de al menos una conexión de unión basada en la adhesión y/o en enlaces covalentes entre la superficie del material polimérico que se consolida del segundo participante en la unión (3) y las zonas (5) de la superficie metálica microestructuradas y nanoestructuradas del primer participante en la unión (1).
- 15 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la radiación láser se enfoca sobre la superficie metálica (2) y se desvía lateralmente con respecto a ésta de modo que en la superficie metálica (2) se configuran en cada caso micro-masas fundidas locales que se evaporan en parte y que posteriormente se consolidan para formar microcavidades y por que la radiación láser se dirige con al menos una única repetición a en cada caso una microcavidad consolidada bajo la formación de una micro-masa fundida con evaporación parcial de metal en la microcavidad.
- 20 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la al menos una aplicación repetida de rayos láser se lleva a cabo sobre una microcavidad consolidada, de manera que la radiación láser es absorbida en el fondo de la microcavidad en la que se configura una masa fundida metálica que asciende junto a las paredes de la microcavidad y se consolida.
- 25 13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que la al menos una aplicación repetida de rayos láser se lleva a cabo sobre una microcavidad consolidada, de manera que la radiación láser es absorbida en el fondo de la microcavidad en la que se evapora metal bajo la formación de un vapor de metal, el cual asciende y se recondensa junto a las paredes de la microcavidad.
- 30 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que la aplicación de rayos láser se efectúa de manera que plasmones son excitados próximos a la superficie dentro del primer participante en la unión (1) y/o se configuran tensiones superficiales térmicas, electrónicas y/o metalúrgicas que entran en interacción con la intensidad del campo de radiación de la radiación láser y configuran las nanoestructuras (N).
- 35 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que la solicitud de la superficie metálica (2) estructurada con material polimérico del segundo participante en la unión (3) existente en forma de un material sintético termoplástico tiene lugar mediante solicitud por presión, prensado del primer y del segundo participante en la unión (1 o bien 3), por que el material termoplástico del segundo participante en la unión (3) se transforma mediante la acción de calor en la forma fluida, en la que el material termoplástico fluido rellena las microestructuras (M) y humedece, al menos en parte, las nanoestructuras (N) en las zonas (5) de la superficie metálica del primer participante en la unión (1), y por que mediante enfriamiento y consolidación del material termoplástico se configura la asociación híbrida de materiales.

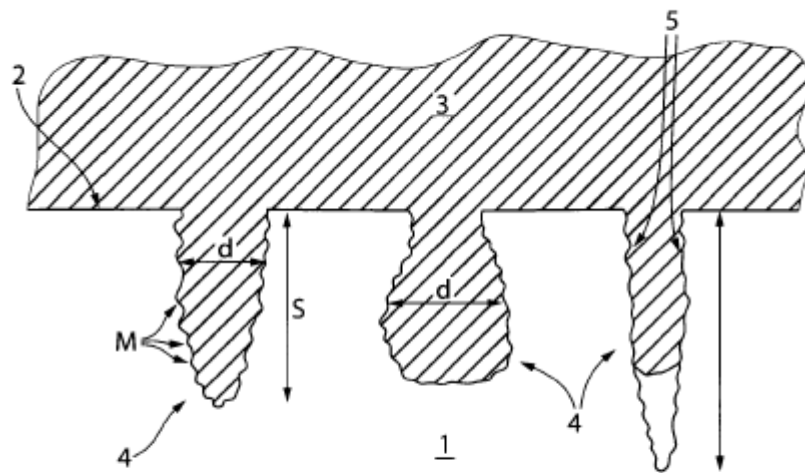


Fig. 1

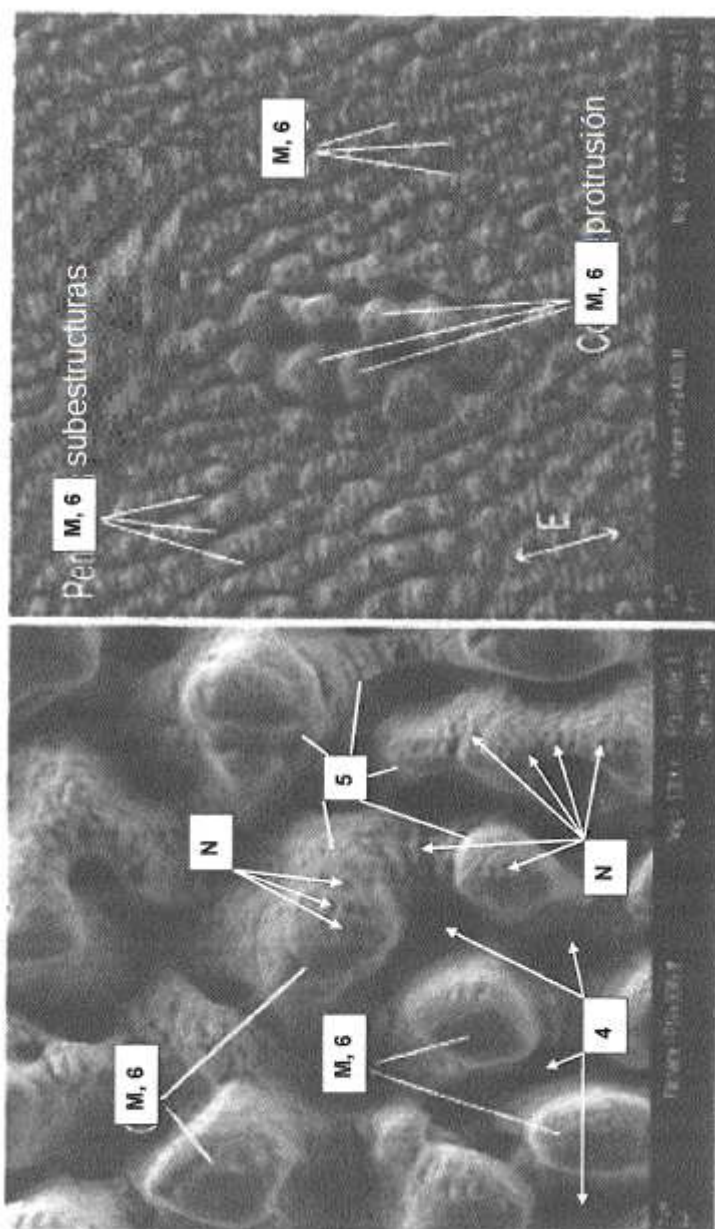


Fig. 2b

Fig. 2a