

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 465**

51 Int. Cl.:
B32B 15/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04744152 .2**
96 Fecha de presentación: **04.08.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1651432**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Laminado de metal-poliamida/polietileno-metal**

30 Prioridad:
07.08.2003 EP 03291981

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
**ARCELOR FRANCE
1 A 5, RUE LUIGI CHERUBINI
93200 SAINT DENIS, FR y
THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG**

72 Inventor/es:
**GAURIAT, Antoine;
CALVEZ, Cédric;
SCHMIT, Francis;
NAZIKKOL, Cetin;
FILTHAUT, Christoph;
HERD SMITH, Roland y
PAC, Jiri**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

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).

ES 2 382 465 T3

DESCRIPCIÓN

Laminado de metal-poliamida/polietileno-metal.

5 La presente invención se refiere a laminados metálicos, particularmente laminados metálicos que se pueden someter a una etapa posterior de conformación y de cataforesis. También se refiere a su utilización, especialmente en la fabricación de piezas de carrocería de automóvil y en el sector de la construcción.

10 Los laminados metálicos comprenden dos láminas metálicas exteriores entre las que se intercala una capa polimérica.

15 En general, la ventaja principal que presentan los laminados metálicos con respecto a las láminas metálicas consiste en que permiten reducir el peso a la vez que cumplen las especificaciones relativas a la rigidez. Dicha ventaja resulta particularmente interesante en aplicaciones dentro del sector de la automoción, ya que contribuye a la reducción del consumo de combustible del vehículo.

20 Los laminados metálicos, particularmente los utilizados en la fabricación de piezas de carrocería de automóvil, tienen que cumplir requisitos estrictos en cuanto a sus propiedades mecánicas, tanto durante su conformación como en su utilización. Las etapas de conformación son particularmente las de embutición profunda, estampación, flexión y engatillado. Los laminados metálicos deben mostrar una buena ductilidad a baja temperatura con el fin de permitir la conformación a esta temperatura y garantizar la rigidez a las temperaturas de utilización, comprendidas entre -20 y 80°C.

25 Sin embargo, el laminado metálico también debe presentar una resistencia al calor suficiente (rigidez a alta temperatura) con el fin de permitir tratamientos a temperatura elevada, particularmente la cataforesis.

30 Además, la capa intermedia debe tener una fuerza adhesiva suficiente con respecto a la capa metálica exterior, de tal modo que el laminado metálico presente la fuerza de cohesión necesaria. Por ejemplo, las especificaciones de la industria del automóvil exigen una fuerza adhesiva comprendida entre 1 y 5 daN/cm, dependiendo de la aplicación de la pieza.

35 Se conocen laminados metálicos con una capa polimérica de polipropileno, por ejemplo, por el documento EP 598 428. Dichos laminados son satisfactorios en cuanto a su rigidez y su comportamiento en la conformación. Sin embargo, estos laminados metálicos no presentan una resistencia al calor satisfactoria. De hecho, el polipropileno tiene una temperatura de fusión de aproximadamente 160°C que resulta insuficiente para llevar a cabo algunas etapas posteriores de tratamiento.

40 Una de las etapas posteriores de tratamiento que se llevan a cabo con frecuencia en los laminados metálicos es la aplicación de pintura por cataforesis. Dicha cataforesis comprende la exposición de los laminados metálicos a temperaturas comprendidas entre 140 y 220°C durante un periodo de entre 15 y 30 minutos con el fin de endurecer las capas de recubrimiento aplicadas.

45 La fusión del polímero a estas temperaturas provoca una disminución brusca del módulo de tracción de la capa, que es mucho menor de 0,01 MPa. A continuación, el laminado se puede combar debido a su propio peso, provocándole importantes deformaciones geométricas. Además, el polímero se puede deslizar y/o contraer en los extremos del laminado, dando lugar a defectos inaceptables.

50 Este problema se soluciona mediante la utilización de una capa intermedia que comprende una napa tejida continua de fibras de polímero termoplástico impregnadas con un material polimérico termoestable. Dicho material polimérico termoestable también garantiza la adherencia a las láminas metálicas. Dichos laminados presentan una buena conformabilidad con una buena resistencia al calor.

55 Sin embargo, estos laminados presentan algunos inconvenientes debido a las irregularidades en el espesor de la napa y la adhesión a las láminas metálicas. Además, la microestructura de la napa textil puede quedar impresa en la lámina natural exterior durante la embutición. Este aspecto de la superficie del laminado es incompatible con una aplicación en la fabricación de piezas de carrocería de automóvil.

60 Además de estos inconvenientes, el proceso de fabricación de estos laminados resulta insatisfactorio porque la etapa de adhesión de la napa preimpregnada a las láminas metálicas exteriores es lenta, lo que provoca una productividad baja.

65 La patente US nº 4.690.856 da a conocer laminados metálicos que comprenden una composición adhesiva con una fuerza adhesiva mejorada. La composición comprende un componente polimérico y un compuesto de aminosilano. El componente polimérico comprende una poliamida y una poliolefina injertada con un resto polar insaturado. Sin embargo, dichas composiciones tienden a formar una estructura multibloque de poliamida-poliolefina injertada que presenta una viscosidad elevada y un módulo de tracción bajo, especialmente a temperaturas altas. Además, los

grupos injertados tienen tendencia a reaccionar entre sí, bloqueando los sitios reactivos, que pasan a no estar disponibles para la reacción con el sustrato. Por consiguiente, resulta necesario añadir aminosilanos al componente polimérico con el fin de obtener una fuerza adhesiva suficiente.

5 La patente US nº 5.548.027 da a conocer un adhesivo termofusible que comprende una poliamida y un polímero de etileno injertado adecuado para unirse a metales. La composición adhesiva también puede comprender Kraton G 1652, que es un copolímero de bloque de estireno/etileno/butileno/estireno.

10 El documento EP 0 354 521 describe un adhesivo termofusible no deslizante, particularmente para el recubrimiento de productos contraíbles, que comprende una poliamida, un terpolímero añadido y una resina potenciadora de la pegajosidad. Dicho adhesivo está diseñado para adherirse a superficies tales como polietileno o cobre. Más particularmente, el terpolímero se puede preparar a base de etileno, acetato de vinilo o un acrilato y anhídrido maleico. El agente de pegajosidad puede ser un copolímero de estireno. Sin embargo, en ningún momento se menciona ningún copolímero de estireno específico.

15 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer laminados metálicos que satisfacen los requisitos mencionados anteriormente, que presentan una buena resistencia al calor y muestran un buen aspecto superficial una vez formados. Otro objetivo consiste en dar a conocer laminados metálicos que se pueden utilizar a temperaturas comprendidas entre -20°C y 220°C. Otro objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer laminados metálicos que se pueden fabricar con una productividad elevada.

Ahora se ha descubierto que una capa adhesiva polimérica intermedia que comprende una poliamida, un copolímero de etileno y un ácido carboxílico insaturado, particularmente un polietileno injertado, y un copolímero reactivo, puede proporcionar laminados metálicos que resuelven los problemas anteriores.

25 Según la presente invención, se da a conocer un laminado metálico que comprende, entre dos láminas metálicas exteriores, una capa polimérica adhesiva que comprende los componentes anteriores.

30 Particularmente, se da a conocer un laminado metálico que comprende, entre dos láminas metálicas exteriores, una capa polimérica adhesiva que se puede obtener mezclando una poliamida, un copolímero de etileno y un ácido carboxílico insaturado, particularmente un polietileno injertado y un copolímero reactivo.

En la presente invención, la expresión "laminado metálico" se refiere a un sándwich que tiene, por lo menos, dos láminas metálicas exteriores y entre ellas, por lo menos una capa polimérica.

35 Preferentemente, la capa polimérica intermedia es homogénea. Sin embargo, puede resultar útil utilizar una capa polimérica no homogénea. En este sentido, es particularmente posible utilizar una capa polimérica que comprende dos capas exteriores de un material polimérico y una capa intermedia de otro material polimérico. Con este tipo de estructura, es posible, por ejemplo, utilizar un material polimérico con mejores propiedades adhesivas con respecto al metal para las capas poliméricas exteriores y utilizar otro material con otras propiedades ventajosas, por ejemplo rigidez, para la capa polimérica interior.

45 En general, las láminas metálicas exteriores del laminado metálico tienen las mismas dimensiones superficiales. Dichos laminados se conocen particularmente como laminados sándwich. Sin embargo, también es posible preparar laminados metálicos, según la presente invención, en los que las láminas metálicas no tienen las mismas dimensiones superficiales. Dichos laminados se conocen particularmente como laminados tipo patchwork. Dichos laminados comprenden una primera lámina metálica que se refuerza sólo localmente con una segunda lámina metálica fijada a la primera por una capa polimérica adhesiva intermedia. Dichos laminados resultan ventajosos porque permiten una reducción adicional del peso de las piezas expuestas sólo localmente a una tensión elevada.

50 Por consiguiente, la presente invención también comprende laminados metálicos en los que la superficie de la primera lámina metálica exterior es mayor que la superficie de la segunda lámina metálica exterior.

55 Las láminas metálicas del laminado metálico son preferentemente de acero, aunque se pueden considerar otros metales, tales como aluminio, cobre, aleaciones de níquel y magnesio, para una o para las dos láminas metálicas exteriores.

60 El grado de acero que se debe utilizar depende principalmente de las aplicaciones previstas. Si los laminados metálicos se van a utilizar en la fabricación de piezas de automóvil, los grados de acero utilizados habitualmente son el grado ES (EN DC 01 a DC06) y el grado HLE (EN H 240 LA a H 400 LA).

Las láminas metálicas utilizadas en los laminados metálicos tienen habitualmente un espesor comprendido entre 0,1 mm y 3 mm.

65 Las láminas metálicas exteriores del laminado metálico pueden estar sin recubrir. Sin embargo, generalmente presentan en una de sus caras, o en las dos, uno o más recubrimientos con el fin de mejorar sus propiedades.

Dichos revestimientos se pueden aplicar, por ejemplo, mediante galvanización o electrodeposición. Dichos recubrimientos incluyen, particularmente, aleaciones metálicas que contienen zinc, aluminio, estaño o cromo.

5 Dichos recubrimientos también pueden darse como resultado de tratamientos superficiales, tales como fosfatado, cromatado y oxidación alcalina. De este modo, incluyen compuestos minerales, tales como compuestos de fósforo y de cromo.

10 Otros revestimientos de las láminas metálicas pueden ser a base de compuestos orgánicos, tales como capas primarias, prepinturas, prebarnices o acabados, u otros recubrimientos de película fina, tales como aceites.

Según la presente invención, la capa polimérica adhesiva del laminado metálico comprende una poliamida, un polietileno injertado y un copolímero reactivo.

15 Preferentemente, la composición polimérica adhesiva comprende un 20-95%, particularmente un 30-75% y especialmente un 45-65% en peso de poliamida con respecto a la composición total.

Las poliamidas son polímeros que contienen enlaces amida (-CONH-), y se pueden preparar del siguiente modo:

20 (1) polimerización con apertura de anillo de lactamas;

(2) polimerización por condensación de ácidos aminocarboxílicos; o

25 (3) polimerización por condensación de diaminas y ácidos dibásicos.

Entre los ejemplos de poliamidas adecuadas se incluyen poliamidas formadas a partir de diaminas alifáticas, alicíclicas o aromáticas, tales como hexametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(p-aminociclohexilmetano), m-xililendiamina o p-xililendiamina, etc., con ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácidos ciclohexanodicarboxílicos, tales como ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido ciclohexanodioico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, etc.; poliamidas formadas a partir de ácidos aminocarboxílicos, tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico, etc.; poliamidas formadas a partir de lactamas, tales como épsilon-caprolactama, omega-dodecalactama, etc.; copolímeros preparados a partir de estos componentes; y mezclas de estas poliamidas.

Específicamente, la poliamida se puede seleccionar entre poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 4.6, poliamida 6.10, poliamida 6.12, siendo particularmente preferente la poliamida 6.

40 Con el término "poliamida" también se pretenden incluir los copolímeros de poliamidas, tales como las mencionadas anteriormente. Sin embargo, los copolímeros preferentes comprenden, por lo menos un 50%, particularmente un 75% en peso de poliamida.

45 El punto de fusión de la poliamida se selecciona preferentemente de tal modo que corresponda, por lo menos a la resistencia térmica de la composición polimérica adhesiva.

A menudo, las poliamidas comercialmente disponibles contienen un 5-30% en peso, preferentemente un 10-20% en peso de plastificantes. La adición de un plastificante contribuye significativamente a mejorar la resistencia al impacto. Son plastificantes adecuados, conocidos como tales en la técnica, por ejemplo, la épsilon-caprolactama, la N-butilbenceno-sulfonamida o el paraoxibenzoato de cetilo.

50 Según la presente invención, la composición polimérica adhesiva comprende además un copolímero de etileno y un ácido carboxílico insaturado, particularmente un polietileno injertado.

55 El copolímero de etileno con un ácido carboxílico insaturado es preferentemente un bipolímero compuesto por dos monómeros diferentes. El copolímero preferente es un copolímero injertado en el que los grupos polares se injertan en la cadena principal de polímero de etileno. Sin embargo, también es posible que el copolímero sea lineal o ramificado, distribuyéndose los dos monómeros de forma aleatoria, alternada o periódica. Además, el copolímero también puede ser un copolímero de bloque.

60 El polietileno injertado garantiza una mejor adhesión de la composición polimérica al sustrato metálico. Además, la presencia del componente de polietileno mejora el comportamiento de la composición polimérica durante la formación debido a la ductilidad del polietileno. Además, en general, las poliamidas son cristalinas, como mínimo parcialmente, y, por lo tanto, tienden a encogerse al solidificarse. Esta contracción corresponde típicamente a un porcentaje determinado, por ejemplo, en el caso de la poliamida 6, es del orden del 1,5-2%. Esta contracción no es deseable, ya que puede provocar deformaciones importantes del laminado metálico. Las propiedades elastoméricas

del componente de polietileno contribuyen a la absorción de las fuerzas de contracción en el laminado metálico.

Dentro del término "polietileno" se incluyen polímeros obtenidos mediante la polimerización de etileno. Estos pueden ser lineales o ramificados, e incluyen, particularmente, polietileno de densidad ultrabaja, de muy baja densidad, de baja densidad, de densidad media y de densidad elevada.

El término "polietileno" también incluye copolímeros de etileno con uno o más monómeros adicionales polimerizables insaturados. Entre los ejemplos de dichos copolímeros se incluyen copolímeros de etileno y olefinas, particularmente, alfa-olefinas tales como propileno, buteno, hexeno u octeno.

Sin embargo, también pueden resultar útiles los copolímeros de etileno y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos lineales o ramificados que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, tales como los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, y los copolímeros de etileno y ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 28 átomos de carbono. Entre los ejemplos de estos copolímeros se incluyen copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo, tales como copolímeros de etileno-acrilato de metilo.

La elección del polietileno que se injerta dependerá, en parte, de las propiedades que se deseen, tales como rigidez, densidad o cristalinidad. En efecto, estas propiedades dependen de la composición, el peso molecular, el catalizador de polimerización y las condiciones de polimerización del polietileno.

Preferentemente, la composición polimérica adhesiva comprende entre el 5 y el 80%, preferentemente entre el 20% y el 65, y particularmente entre el 30 y el 50% en peso con respecto a la composición total de polietileno injertado o susceptible de ser injertado.

Según una forma de realización preferida, la composición comprende polietileno no lineal, que inhibe la cristalización y, por consiguiente, contribuye a una mayor reducción de la contracción.

Sin embargo, el polietileno como tal no tiene suficientes propiedades adhesivas para garantizar una cohesión satisfactoria entre la capa polimérica y las láminas metálicas exteriores.

Por consiguiente, a fin de proporcionar mejores propiedades adhesivas al polímero, el polietileno se copolimeriza, y particularmente se injerta con restos polares.

La expresión "restos polares" se refiere a grupos capaces de reaccionar con el sustrato metálico con el fin de mejorar la adhesión. Se obtienen restos polares útiles particularmente por reacción con ácidos carboxílicos insaturados y/o un derivado de los mismos, tal como los anhídridos y ésteres correspondientes.

Los ácidos carboxílicos insaturados pueden contener de 1 a 6 grupos carboxílicos, y entre los mismos se incluyen particularmente ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido aconítico y ácido itacónico, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, ácido acrílico y ácido metacrílico, siendo preferente el ácido maleico.

Entre los ésteres adecuados se incluyen, por ejemplo, los ésteres derivados de los ácidos anteriores con alcoholes que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, incluidos metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol, terc-butanol, decanol, 2-etilhexanol y octadecanol.

Los grupos carboxílicos del ácido pueden estar total o parcialmente esterificados.

Entre los ésteres adecuados se incluyen, particularmente, el maleato de metilo, etilo y dimetilo, el fumarato de dimetilo, el maleato de metilo y etilo, el maleato de dipropilo, el maleato de dibutilo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de 2-butilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de decilo y el (met)acrilato de octadecilo.

Resulta particularmente preferente llevar a cabo el injerto mediante la reacción del polietileno con anhídrido maleico.

El polietileno que se debe injertar se puede hacer reaccionar con entre un 0,01 y un 10%, preferentemente entre un 0,1 y un 1,5% en peso del ácido carboxílico y/o un derivado del mismo con respecto al peso total de la composición polimérica. Tras la reacción, preferentemente, el ácido carboxílico y/o derivado del mismo en exceso se eliminan de la composición.

La cantidad de injerto se puede comprobar mediante un análisis de IR.

El polietileno injertado se puede preparar por reacción del polietileno con cantidades variables del ácido carboxílico insaturado y/o un derivado del mismo en presencia de un catalizador, tal como un iniciador de radicales libres.

La elección de los iniciadores de radicales libres utilizados para injertar el polietileno no es crítica para la presente invención. Por ejemplo, se puede utilizar cualquier iniciador de radicales convencional, tales como peróxidos

orgánicos y azonitrilos.

Entre los ejemplos de peróxidos orgánicos, se incluyen peróxidos de alquilo, tales como peróxido de diisopropilo, peróxido de dibutilo terciario e hidroperóxido de butilo terciario; peróxidos de arilo, tales como peróxido de dicumilo e hidroperóxido de cumilo; peróxidos de acilo, tal como peróxido de dilaurilo; peróxidos cetónicos, tales como peróxido de metil etil cetona y peróxido de ciclohexanona. Son ejemplos de azonitrilos el azobisisobutironitrilo y el azobisisopropionitrilo.

Sin embargo, la presencia de polietileno injertado en la composición tiende a reducir la resistencia mecánica, particularmente el módulo de tracción, según su concentración.

Sin embargo, estas propiedades también dependen de la estructura de fases de la composición. En general, se prevé que dichas propiedades sean parecidas a las del componente que forma la fase continua.

La estructura de fases formada en la composición depende de las cantidades relativas de los componentes, aunque también de su viscosidad. Así, cuando se mezclan cantidades idénticas de polímeros con viscosidades diferentes, en general, el polímero de viscosidad menor forma la fase continua, mientras que el polímero de viscosidad más elevada forma la fase dispersa. También se pueden obtener composiciones con lo que se denomina "fases co-continuas".

En consecuencia, a fin de minimizar los efectos de la presencia de polietileno sobre las propiedades mecánicas, la composición polimérica preferente presenta una fase continua de poliamida con nódulos de polietileno.

Según la presente invención, la composición polimérica adhesiva comprende además un copolímero reactivo.

El copolímero reactivo tiene una doble función. En primer lugar, mejora la unión por reacción con el sustrato. Además, contribuye a controlar la viscosidad de la composición polimérica por reacción con los grupos amínicos terminales de la poliamida, actuando como una especie de "agente de protección de grupos terminales". De este modo, se limita la reticulación por reacción entre los restos injertados del polietileno y los grupos amínicos terminales libres de la poliamida.

De este modo, se evita una reticulación excesiva, que aumentaría la viscosidad de la composición, y se favorece la formación de una fase continua de poliamida. Además, la adhesión debido al ácido carboxílico insaturado y/o sus derivados se mejora al evitar el bloqueo de los grupos amínicos terminales de la poliamida por parte del ácido carboxílico insaturado y/o sus derivados presentes en el polietileno injertado. Así, el polímero reactivo que ha reaccionado con los extremos amínicos está disponible para la reacción con el sustrato, al igual que el ácido carboxílico insaturado y/o sus derivados.

Sin embargo, resulta conveniente cierto grado de reticulación, ya que los copolímeros formados, que presentan una cadena de polietileno y una cadena de poliamida, aumentan la compatibilidad entre la poliamida y el polietileno.

De este modo, la adición de un copolímero reactivo a la composición polimérica adhesiva da lugar a laminados con unas propiedades de adherencia muy buenas junto con un excelente módulo de tracción, incluso a temperatura elevada, y una buena estabilidad térmica.

Los copolímeros reactivos preferentes son particularmente copolímeros de estireno y ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados, tal como se ha indicado anteriormente para el injerto del polietileno.

Un copolímero particularmente preferente es el copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA).

Estos copolímeros se han descrito, entre otros, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 9 (1987), pág. 225 y siguientes. Estos copolímeros se encuentran disponibles comercialmente en dos tipos. Un tipo comprende principalmente copolímeros de peso molecular elevado (PM habitualmente superior a 100.000, por ejemplo, de 1.000.000). De hecho, dichos copolímeros son termoplásticos. El otro tipo de copolímeros SMA, en cambio, que tienen un peso molecular comprendido entre aproximadamente 1.400 y aproximadamente 50.000 y un contenido de anhídrido de más del 15% en peso, son adecuados principalmente para su utilización en la presente invención. Según la presente invención, los copolímeros SMA tienen un peso molecular comprendido entre 1.400 y 10.000. Entre los ejemplos de dichos copolímeros se incluyen los SMA disponibles comercialmente SMA 1000, SMA 2x000, SMA 3000 y SMA 4000. Estos copolímeros tienen una relación de estireno-anhídrido maleico de 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1, respectivamente, y un peso molecular comprendido entre aproximadamente 1.400 y aproximadamente 2.000. También se pueden utilizar mezclas de dichos SMA.

Resulta preferente la presencia de entre el 0,5 y el 10% de copolímero reactivo con respecto al peso total de la composición, siendo particularmente preferente una cantidad comprendida entre el 1 y el 6% del peso total.

Preferentemente, la composición polimérica adhesiva contiene también una resina epoxídica a fin de mejorar la

adhesión a las láminas metálicas.

Entre los ejemplos de dichas resinas epoxídicas se incluyen fenoles, como los basados en el éter diglicidílico de bisfenol A, en éteres poliglicidílicos de novolaca de fenol-formaldehído o novolaca de cresol-formaldehído, en el éter triglicidílico de tris(p-hidroxifenol)metano, o en el éter tetraglicidílico de tetrafeniletano; aminas, tales como las basadas en tetraglicidilmetilenodianilina o en el éter triglicidílico de p-aminoglicol; compuestos cicloalifáticos, tales como los basados en carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano.

Son preferentes las resinas epoxídicas derivadas de bisfenol A.

Cabe señalar que las resinas epoxídicas se representan generalmente mediante una fórmula estructural única e inequívoca. El experto en la materia reconocerá que se debe considerar que dicha fórmula incluye los productos de desviación resultantes de reacciones secundarias que tienen lugar durante la preparación de la resina. Como estos productos secundarios constituyen un componente normal de las resinas epoxídicas curadas, análogamente constituyen un componente normal de las resinas según la presente invención.

Generalmente, la composición polimérica contiene entre el 0,1 y el 5%, particularmente entre el 1,5 y el 2,5%, de resina epoxídica, con respecto al peso total de la composición.

Aunque el copolímero reactivo puede actuar como agente de curado, la composición polimérica puede contener otros agentes de curado para la resina, tales como aminas.

Se puede utilizar cualquier agente de curado y cualquier endurecedor amínicos bien conocidos en la técnica para el curado de resinas epoxídicas, particularmente, aminas aromáticas o alifáticas. Dichas aminas pueden ser polialquilenaminas, amidoaminas, poliamidas, aductos amínicos y diaminas cíclicas tales como isoforona diamina, m-xililendiamina y metilbisciclohexanamina, o aminas terciarias, tales como dimetillaurilamina, dimetilestearilamina, N-butilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, bencildimetilamina, piridina, dimetilamino-4-piridina, metil-1,6-hexanodiamina y una mezcla de aminas terciarias con de 16 a 18 átomos de carbono conocida con el nombre de dimetilsulfamina. También se pueden utilizar fosfinas terciarias, tales como trifenilfosfina o alquilditiocarbamatos de zinc.

Además de su acción como agentes de reticulación de la resina epoxídica, estos compuestos también pueden actuar como agentes de adherencia a una superficie oxidada y/o hidroxilada del metal mediante la formación de una estructura de quelato.

La composición polimérica adhesiva comprende preferentemente entre el 0,05 y el 20% en peso de agentes de curado con respecto al peso total.

Para garantizar la seguridad contra incendios, a menudo se requiere que las resinas termoplásticas contengan retardadores de llama a fin de cumplir los requisitos de la norma UL-94 V-0 o 5V (Underwriter's Laboratories Standard, USA). Con este propósito, se han desarrollado y estudiado diversos retardadores de llama.

Se pueden añadir retardadores de llama convencionales, tales como éter decabromodifenílico, éter octabromodifenílico, éter pentabromodifenílico, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenol)propano o bis-(pentabromofenoxy)tetrabromobenceno a la composición descrita con el fin de proporcionarle una retardancia de llama de alto nivel. Habitualmente se utilizan en una cantidad comprendida entre el 1 y el 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las recientes inquietudes medioambientales, crecientes sobre todo en Europa, han impulsado el estudio sobre la utilización de retardadores de llama sin halógenos, tales como ATH (trihidróxido de aluminio), dihidróxido de magnesio o retardadores de llama que contienen fósforo, tales como compuestos orgánicos de fósforo y fósforo rojo. Estos retardadores de llama se pueden añadir en una cantidad comprendida entre el 10 y el 60% con respecto al peso total de la composición polimérica.

Además, la composición polimérica puede contener componentes bien conocidos en la técnica para mejorar adicionalmente sus propiedades.

Por ejemplo, se pueden incorporar a la composición polimérica aditivos tales como agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes y similares. Además, las características de procesamiento se pueden mejorar mediante la incorporación de lubricantes o agentes de deslizamiento en las mezclas. Habitualmente, todos estos aditivos se utilizan en cantidades relativamente pequeñas, por lo general menores del 3% en peso con respecto a la composición polimérica total.

La composición polimérica se puede preparar según procedimientos convencionales bien conocidos. Particularmente, la composición polimérica se puede preparar mezclando los componentes en una extrusora, seguido de granulación.

El polietileno se puede injertar previamente o durante la preparación de la composición polimérica. En este último caso, es posible controlar las propiedades de la composición durante la reacción de injerto y, de este modo, adaptar el grado de injerto a los requisitos técnicos de la aplicación prevista.

Preferentemente, sin embargo, el componente de polietileno se prepara por separado antes de mezclarse con los demás componentes de la composición.

El injerto del polietileno se puede preparar utilizando un iniciador de tipo peróxido en una extrusora. A continuación, el polietileno injertado se puede granular antes de su formulación con la poliamida, preferentemente en presencia del copolímero reactivo. Esta reacción también se puede llevar a cabo convenientemente en una extrusora.

A continuación, los monómeros que no han reaccionado se pueden eliminar de la composición polimérica. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, por desvolatilización de la masa fundida. A continuación, la composición polimérica se puede granular y, si es necesario, secar antes de su envasado.

Los laminados metálicos según la presente invención se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

a. Proporcionar una primera y una segunda láminas metálicas;

b. Aplicar una composición polimérica que comprende poliamida, polietileno injertado y un copolímero reactivo sobre la primera lámina metálica;

c. Aplicar la segunda lámina metálica sobre la capa polimérica aplicada sobre la primera lámina metálica a fin de obtener un laminado metálico; y

d. Calentar el laminado metálico para completar la adhesión.

Preferentemente, la composición polimérica es previamente extruida para formar una película de polímero. Sin embargo, también es posible extruir la película de polímero directamente sobre la primera lámina metálica, o laminar la película de polímero entre las dos láminas metálicas en una sola etapa.

Preferentemente, la extrusión se lleva a cabo utilizando una extrusora de un tornillo.

El espesor de la película polimérica adhesiva está comprendido preferentemente entre aproximadamente 0,05 y 5 mm, preferentemente entre 0,2 y 1 mm.

El laminado se expone preferentemente a una temperatura comprendida entre 200 y 240°C para completar la adhesión.

Los laminados metálicos preparados de este modo resultan útiles, por ejemplo, en la industria de la construcción y, particularmente, en la fabricación de piezas de carrocería de automóvil tales como capós, techos, puertas, guardabarros y puertas traseras.

La presente invención se describe con mayor detalle a partir de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: capa polimérica según la invención

A. Preparación del componente de polietileno

El componente de polietileno se preparó por extrusión en una extrusora de doble tornillo de una mezcla de 89 partes de plastómero de octeno a base de etileno (Exact 8203, disponible a través de Exxon Mobil), 9,05 partes de polietileno lineal de baja densidad (Escorene LL RQ 6101, disponible a través de Exxon Mobil), 1,5 partes de anhídrido maleico, 0,15 partes de peróxido orgánico (Interox DHBP de SOVAY) y 0,3 partes de antioxidante Irganox 1330 (disponible a través de Ciba Geigy).

A continuación, la mezcla se sometió a desvolatilización de la masa fundida, es decir, a extrusión en vacío a fin de eliminar el exceso de anhídrido maleico antes de la granulación.

A continuación se granuló el producto extrudido. La composición del componente de polietileno se indica en la siguiente tabla 1.

Tabla 1: Composición del componente de polietileno

	Partes por 100
Plastómero de octano a base de etileno	89
LLDPE	9,05
Anhídrido maleico	1,5
Peróxido orgánico	0,15
Antioxidante	0,3

B. Preparación de la composición polimérica adhesiva

La composición polimérica adhesiva se preparó por extrusión en una extrusora de doble tornillo de 55,75 partes de poliamida PA-6 (Ultramid B3 de BASF) con 40 partes del componente de polietileno injertado obtenido según la sección anterior, 2 partes de talco microfino (talco Naintsch A3 de Naintsch), 0,15 partes de antioxidante (Irganox 1098 de Ciba) y 0,1 partes de otro antioxidante (Irgafos 168, disponible a través de Ciba).

A esta mezcla se añadieron, a través de un primer alimentador lateral, 2 partes de copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA 1000P de Atofina).

A continuación, el producto extrudido se sometió a desvolatilización de la masa fundida, es decir, a extrusión en vacío a fin de eliminar los componentes volátiles, y posteriormente se sometió a granulación.

Los gránulos obtenidos se secaron a 70°C durante aproximadamente 6 horas antes de almacenarlos a resguardo de la humedad.

La composición se indica en la siguiente tabla 2.

La composición polimérica adhesiva presentó un índice de fluidez de la masa fundida a 275°C/49 N [medido según el método de ASTM-D-1238] de 7 g/10 minutos.

A continuación, la composición polimérica adhesiva se extruyó para formar una película.

Tabla 2: Composición de la composición polimérica adhesiva

	Partes por 100
PA-6	55,75
Polietileno injertado	40
Copolímero de estireno-anhídrido maleico	2
Adyuvante de transformación	2
Antioxidante	0,15
Antioxidante	0,1

Ejemplo 2: capa polimérica según la técnica anterior

El laminado metálico que comprende un núcleo de polipropileno se prepara mediante la laminación de una película de polipropileno (Appryl 3020, MFI 1,9, densidad 0,905, disponible a través de Atofina) entre dos láminas metálicas previamente revestidas con una capa delgada de una primera capa epoxídica que comprendía polipropileno injertado.

Las diferentes composiciones poliméricas adhesivas se caracterizaron midiendo la ductilidad y el módulo de tracción. Los procedimientos de ensayo se describen a continuación.

a. Ductilidad

La ductilidad de la composición polimérica se mide mediante un ensayo estándar de alargamiento (según la norma NF EN ISO 527).

La película polimérica se corta en muestras con una longitud total de 150 mm y una anchura de 20 mm en los extremos, y una parte central con una longitud de 80 mm y una anchura de 10 mm.

La muestra se coloca entre las mordazas de un aparato de medición del alargamiento INSTRON 45.05. El aparato ejerce tracción a una velocidad constante de 50 mm/min. El correspondiente alargamiento de la muestra a la rotura indica la ductilidad del material.

La ductilidad se considera satisfactoria cuando es, por lo menos igual a la ductilidad del acero, que habitualmente es

del 40%.

b. Módulo de tracción a 220°C

- 5 El módulo de tracción indica la rigidez de la película polimérica. Se mide utilizando un aparato de análisis mecánico y térmico dinámico (Rheometric MKII).

10 Se coloca entre las mordazas de dicho aparato una muestra de la película polimérica de 4,75 cm x 0,5 cm. A continuación, se ejerce un esfuerzo de tracción sobre la muestra lo suficientemente bajo para garantizar una deformación elástica. Se mide la fuerza opuesta por la película para recuperar su forma inicial. Esta prueba se repite por ciclos, habitualmente de 1 Hz, a la vez que se calienta la muestra a una velocidad de 2°C/min a fin de medir los valores en un intervalo de temperatura comprendido entre -50 y 250°C.

15 C. Preparación del laminado

El laminado metálico se preparó por laminado en caliente de una película extrudida de la composición polimérica adhesiva sobre la lámina metálica compuesta por una lámina de acero y titanio sin intersticios que se sometió a un tratamiento de cromatado (granodine 1415AD, disponible a través de Henkel) con un espesor de 0,25 mm a una temperatura de 190°C.

20 D. Pruebas de los laminados metálicos

25 Los laminados metálicos obtenidos se analizaron para determinar la fuerza adhesiva entre la capa polimérica adhesiva y las láminas metálicas exteriores. Además, los laminados se sometieron a un ensayo estándar de embutición profunda.

a. Prueba de adhesión

30 La adhesión entre la capa polimérica adhesiva y las láminas metálicas exteriores se evaluó con un ensayo estándar de pelado en T (NF T 76112). Dicho ensayo se llevó a cabo tal como sigue.

35 Se corta una muestra de 250 mm x 25 mm en el laminado metálico. Cada una de las dos láminas metálicas exteriores se inserta entre las mandíbulas de un aparato de medición del alargamiento (modelo 4505 de Instron) capaz de medir la fuerza necesaria para realizar un desplazamiento predeterminado. Se lleva a cabo en el aparato la lectura de la fuerza de pelado necesaria para un desplazamiento de las mordazas a una velocidad constante de 100 mm/min.

b. Ensayo de embutición profunda

40 Se coloca una muestra circular del laminado metálico con un diámetro de 150 mm en un anillo de sujeción con un diámetro interno de 85 mm de una prensa industrial que tiene una fuerza de 0,8 MN. La fuerza aplicada sobre el anillo de sujeción es de 80 kN.

45 Se aplica un punzón esférico con un diámetro de 37,5 mm en el centro de la muestra con una fuerza comprendida entre 30 y 35 kN. Se determina la profundidad de penetración máxima del punzón en el laminado antes de la rotura.

El laminado del ejemplo presenta una profundidad de penetración antes de la rotura idéntica a la de una de las láminas metálicas sola.

50 Los resultados de las pruebas de las composiciones poliméricas y los laminados metálicos se indican en la siguiente tabla 3.

Tabla 3: Propiedades de las composiciones poliméricas y los laminados metálicos

Muestra	Alargamiento máximo [%]	Módulo de tracción a 200°C [MPa]	Adhesión [daN/cm]	Embutición profunda [mm]
Ejemplo 1	500	53	7	Como el acero
Ejemplo 2*	1.000	0	10	Como el acero

* : Técnica anterior

55 De estos resultados se desprende que un laminado metálico según la presente invención presenta una resistencia al calor compatible con los tratamientos posteriores, tales como cataforesis, junto con propiedades de adherencia satisfactorias y un módulo de tracción excelente, incluso a temperatura elevada.

60 De este modo, las propiedades de los laminados metálicos según la presente invención son muy satisfactorias y permiten su aplicación, particularmente en la industria de la automoción para la fabricación de piezas de carrocería de automóvil, aunque también en otras industrias, tales como, particularmente, la de la construcción.

REIVINDICACIONES

1. Laminado metálico que comprende, entre dos láminas metálicas exteriores, una capa polimérica adhesiva, caracterizado porque dicha capa polimérica adhesiva comprende poliamida, un copolímero de etileno y un ácido carboxílico insaturado y/o un derivado del mismo, y un copolímero reactivo que comprende un copolímero de estireno-anhídrido maleico con un peso molecular comprendido entre 1.400 y 10.000.
2. Laminado metálico según la reivindicación 1, en el que el copolímero de etileno y un ácido carboxílico insaturado y/o un derivado del mismo es un polietileno injertado.
3. Laminado metálico según la reivindicación 1 o 2, en el que la superficie de la primera lámina metálica exterior es mayor que la superficie de la segunda lámina metálica exterior.
4. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las láminas metálicas exteriores están compuestas por acero o aluminio.
5. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la poliamida comprende poliamida 6.
6. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la capa polimérica adhesiva comprende entre un 20 y un 95% en peso de poliamida.
7. Laminado metálico según la reivindicación 6, en el que la capa polimérica adhesiva comprende entre un 45 y un 65% en peso de poliamida.
8. Laminado metálico según la reivindicación 1 a 7, en el que el copolímero de etileno y un ácido carboxílico insaturado es un copolímero de etileno y un ácido carboxílico insaturado que contiene de 1 a 6 grupos carboxílicos y/o un derivado del mismo.
9. Laminado metálico según la reivindicación 8, en el que el polietileno se injerta con ácido maleico y/o un derivado del mismo.
10. Laminado metálico según la reivindicación 9, en el que el polietileno se injerta con anhídrido maleico.
11. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la capa polimérica adhesiva comprende entre un 5 y un 80% en peso de polietileno injertado.
12. Laminado metálico según la reivindicación 11, en el que la capa polimérica adhesiva comprende entre un 30 y un 50% en peso de polietileno injertado.
13. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la capa polimérica adhesiva comprende polietileno injertado no lineal.
14. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la capa polimérica adhesiva comprende una fase continua de poliamida.
15. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la capa polimérica adhesiva comprende entre un 0,5 y un 10% en peso de un copolímero reactivo.
16. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la capa polimérica adhesiva comprende además una resina epoxídica.
17. Laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la capa polimérica adhesiva comprende además un agente retardador de llama.
18. Procedimiento para la fabricación de un laminado metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende las siguientes etapas:
 - a. Proporcionar una primera y segunda láminas metálicas;
 - b. Aplicar una composición polimérica que comprende poliamida, polietileno injertado y un copolímero reactivo sobre la primera lámina metálica;
 - c. Aplicar la segunda lámina metálica sobre la capa polimérica aplicada sobre la primera lámina metálica para obtener un laminado metálico; y
 - d. Calentar el laminado metálico para completar la adhesión.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la composición polimérica es previamente extruida para formar una película polimérica.

5 20. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la película polimérica es extruida directamente sobre la primera lámina metálica.

21. Utilización del laminado metálico según las reivindicaciones 1 a 17 para la fabricación de piezas de carrocería de automóvil.

10