

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 094**

51 Int. Cl.:

B32B 15/18 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2010 E 10727764 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2440405**

54 Título: **Pieza de material compuesto a base de un metal y de un polímero, con aplicación especialmente al ámbito de los automóviles**

30 Prioridad:

08.06.2009 WO PCT/FR2009/000674

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

07.04.2015

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL INVESTIGACIÓN Y
DESARROLLO SL (100.0%)
C/ Chavarri, 6
48910 Sestao, Bizkaia, ES**

72 Inventor/es:

**DOUX, MARJOLAINE y
VERCHERE, DIDIER**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 533 094 T3

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

DESCRIPCIÓN

Pieza de material compuesto a base de un metal y de un polímero, con aplicación especialmente al ámbito de los automóviles

5

[0001] La invención se refiere a una pieza de material compuesto a base de un metal y de un polímero, a su procedimiento de fabricación y a su uso, especialmente en el ámbito del automóvil y de los transportes.

[0002] Las piezas compuestas permiten contribuir a aligerar las estructuras de los automóviles.

10

[0003] Se conoce, especialmente a partir de la patente FR 2 866 592, la fabricación para este fin de una pieza que comprende una chapa de acero recubierta de una o varias películas adherentes del polímero de grosor de al menos 0,1 milímetro. Esta pieza, con la base en forma de una bobina, debe poder soportar todas las etapas de fabricación (manipulación, corte, plegado, estampado, perforación, etc.).

15

[0004] Por otra parte, estas piezas deben soportar obligatoriamente el paso por un procedimiento de cataforesis y la aplicación de todas las capas de pintura sobre la cara del lado de acero. Así, la totalidad del procedimiento de aplicación de la pintura a un automóvil se puede llevar a cabo sobre este material compuesto, al igual que sobre una superficie metálica clásica, con las mismas pinturas y los mismos grosores, conduciendo finalmente al mismo aspecto de la pintura. La cataforesis es una técnica de pintura industrial, usada especialmente en la industria del automóvil, que consiste esencialmente en sumergir la pieza en un baño de pintura poniendo a la pieza en el cátodo y haciendo migrar las partículas de pintura en suspensión en el baño por medio de una corriente eléctrica. Seguidamente, la pintura se somete a recocido en un horno.

20

[0005] En consecuencia, la pieza debe poder soportar un paso por una atmósfera a una temperatura comprendida entre 150 y 210 °C durante aproximadamente 30 minutos y no presentar zonas de contracción, de escurrido de la pintura, de deformación plástica o de tensiones internas que pueden ocasionar agrietamientos, fisuración, deformación o una deslaminación entre el metal y el polímero. Su estabilidad térmica debe ser lo suficientemente elevada como para soportar las etapas de preparación de la superficie y de tratamiento de la superficie del metal y todas las etapas de cocción de las diferentes capas de pintura. El ciclo de cocción de la capa de cataforesis es el más agresivo para el polímero comparativamente con los otros ciclos de cocción de las capas de pintura: el apresto, la base y el barniz transparente.

30

[0006] Además, la fabricación de esta pieza debe ser compatible con las salidas de las líneas y especialmente la salida de la línea de galvanización o de la línea de laqueado, denominada también barnizado en banda o laqueado en banda. Esto supone que la película del polímero ha de tener un grosor grande (típicamente de 300 µm) y presentarse en forma de una bobina de gran anchura (típicamente de 1,5 m) con el fin de ser colaminada sobre la chapa de acero a velocidades que pueden llegar hasta 180 m/min.

35

[0007] Por último, en servicio sobre un vehículo automóvil, la pieza debe resistir variaciones térmicas que oscilan entre -40 °C y 80 °C.

40

[0008] Se conoce a partir de la patente US 4,229,504 el recubrimiento de un polímero que comprende entre el 10 y el 70 % de cargas inorgánicas y entre el 30 y el 90 % de una mezcla constituida en sí misma por entre el 50 y el 75 % de una poliolefina y entre el 25 y el 50 % de un elastómero. Este polímero, asociado a un revestimiento metálico, no se deforma plásticamente más que en el momento de la etapa de cataforesis. Sin embargo, las fuertes proporciones del elastómero y de las cargas inorgánicas, necesarias para la resistencia a la deformación plástica, deterioran las propiedades mecánicas del polímero, tales como su rigidez y su alargamiento, e impiden igualmente la fabricación de películas homogéneas y de mayor anchura por extrusión.

50

[0009] La invención tiene como objetivo remediar los inconvenientes de la técnica anterior dando a conocer una mezcla polimérica extrudible en una forma compatible con el procedimiento de fabricación de la pieza de material compuesto y de una pieza de material compuesto resistente a la etapa de cataforesis.

55

[0010] Para este fin, la pieza de material compuesto de la invención comprende al menos una chapa de acero revestida con al menos una película polimérica previamente formada por extrusión de una mezcla polimérica que comprende al menos los siguientes elementos:

- un polímero formado de una dispersión de nódulos de elastómero en una matriz de polipropileno, la proporción de

elastómero en la matriz es inferior al 20 % en peso del conjunto formado por la matriz y el elastómero,

- un primer antioxidante de la familia de los antioxidantes fenólicos para un contenido en peso superior o igual al 0,2 %,

5

- un segundo antioxidante de la familia de los antioxidantes que descomponen los hidroperóxidos para un contenido en peso superior o igual al 0,1 %,

- cargas de refuerzo para un contenido en peso inferior al 10 %.

10

[0011] La pieza de material compuesto de la invención puede comprender igualmente las siguientes características opcionales tomadas de manera aislada o en combinación:

- la proporción de elastómero en la matriz está comprendida entre el 8 y el 20 % en peso del conjunto formado por la matriz y el elastómero,

15

- el primer antioxidante está presente en la mezcla polimérica en una concentración del 0,2 % y porque el segundo antioxidante está presente en la mezcla polimérica en una concentración del 0,1 %,

- las cargas son de microtalco,

- la pieza de material compuesto comprende además una capa polimérica de poliolefina funcionalizada en la subsuperficie de la película polimérica,

20

- la película polimérica está recubierta de una capa polimérica de poliolefina funcionalizada,

- la pieza de material compuesto comprende además, entre la chapa de acero y la película polimérica, una capa de imprimación aplicada sobre la chapa de acero y/o una encoladura aplicada sobre la capa de imprimación.

25

[0012] La invención se refiere igualmente al procedimiento de fabricación de la pieza de material compuesto caracterizada esencialmente porque comprende al menos una etapa de extrusión de la mezcla polimérica en forma de una película y una etapa de colaminación de la película polimérica obtenida sobre la chapa de acero, opcionalmente recubierta de una capa de imprimación y de una encoladura. Opcionalmente, la mezcla polimérica es coextrudida con la capa polimérica de poliolefina funcionalizada.

30

[0013] Por último, la invención se refiere al uso de la pieza de material compuesto de la invención descrita anteriormente en el ámbito del automóvil.

[0014] El uso de la pieza de material compuesto de la invención puede comprender igualmente las siguientes características opcionales tomadas de manera aislada o en combinación:

35

- la pieza de material compuesto se conforma por repujado, estampado, hidroformación o perfilación.

- La pieza de material compuesto se usa para la fabricación de piezas por sobremoldeo.

40

[0015] En el conjunto del texto, se entenderá por chapa de acero un sustrato de acero recubierto opcionalmente de un revestimiento metálico para la galvanización o el electrodeposición y opcionalmente recubierto de un tratamiento de la superficie, tal como un tratamiento de conversión.

[0016] La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que sigue.

45

De manera sorprendente, los inventores han constatado que la combinación de un polímero formado de una dispersión de nódulos de elastómeros en una matriz de polipropileno y de cantidades reducidas de antioxidantes y de cargas minerales tales como microtalco permite obtener, por una parte, una mezcla polimérica extrudible en forma de una película de un grosor grande y de gran anchura y, por otra parte, una pieza de material compuesto resistente a la etapa de cataforesis.

50

[0017] La mezcla polimérica está basada sobre una matriz de polipropileno que ofrece el mejor compromiso entre las propiedades de uso (mecánicas, de aislamiento y de insonorización), el coste, el impacto ambiental (reducción del peso, disminución de los compuestos orgánicos volátiles producidos). Esta matriz puede estar constituida por un solo polipropileno o por una mezcla de varios polipropilenos. Preferentemente, se podría recurrir a un polipropileno isotáctico de masa molar en peso de aproximadamente 400 000 g/mol y de MFI (índice de fluidez) de aproximadamente 2, que participa en la resistencia de la película polimérica a -40 °C.

55

[0018] A esta matriz se le agrega un elastómero en proporciones comprendidas entre el 8 y el 20 % en peso

del elastómero en la matriz de polipropileno. Este elastómero podría ser por ejemplo un EPR (cauchos de etileno/propileno) o un EPDM (terpolímero de etileno/propileno/dieno). Este se introduce en la matriz de polipropileno en forma de una fase dispersada, lo que significa que los nódulos de los elastómeros están repartidos uniformemente en la matriz de polipropileno.

5

[0019] Estos nódulos de elastómero desempeñan la función de un concentrador de tensiones, lo que detiene la propagación de las fisuras. La adición del elastómero permite en este caso pasar de un modo de rotura frágil a un modo de rotura dúctil.

10 **[0020]** Por debajo del 8 % en peso del elastómero en la matriz, se juzga que la resistencia al frío de la película polimérica es insuficiente. Por encima del 20 % del elastómero, la dispersión de los nódulos de elastómero en la matriz de polipropileno se degrada y el elastómero comienza a disolverse en la matriz y plastifica a la misma. Esta plastificación es particularmente inconveniente, dado que conduce a una pérdida de la rigidez de la película polimérica.

15

[0021] Preferentemente, se podría recurrir al EPR, en proporciones comprendidas entre el 14 y el 17 %, puesto que presenta el mejor compromiso entre las prestaciones de resistencia al frío de la película polimérica y la calidad de la fase dispersada.

20 **[0022]** La mezcla polimérica de acuerdo con la invención sufre tres fases sucesivas de fuertes tensiones térmicas, que son la extrusión, la etapa de cataforesis y la fase de servicio durante toda la vida útil del vehículo. Con el fin de minimizar la degradación de la mezcla polimérica en el transcurso de estas tres fases, esta mezcla incorpora aditivos complementarios.

25 **[0023]** En primer lugar, para evitar la degradación en el momento de la extrusión y la etapa de cataforesis, la mezcla polimérica contiene una mezcla de dos antioxidantes. El primer antioxidante pertenece a la familia de los antioxidantes fenólicos. Este primer antioxidante actúa principalmente en el momento de la extrusión de la mezcla polimérica evitando la oxidación del segundo antioxidante.

30 **[0024]** El segundo antioxidante pertenece a la familia de los antioxidantes que descomponen los hidroperóxidos. Por otra parte, este desempeña una función sobre el contenido térmico de la película polimérica durante la cataforesis.

35 **[0025]** La singularidad de esta mezcla es que tiende a una sinergia entre estos dos antioxidantes, lo que permite a la película polimérica formar una base de un polímero que no solo soporta la cataforesis, sino que supera esta operación sin degradación ni zonas de contracción o tensiones en la película orgánica que pudieran ocasionar la deslaminación entre el metal y el polímero.

40 **[0026]** Este efecto de sinergia no es valioso más que para las cantidades respectivas específicas de estos dos antioxidantes en la mezcla polimérica, es decir, un mínimo del 0,2 % en peso de la mezcla polimérica para el primer antioxidante y un mínimo del 0,1 % en peso de la mezcla polimérica para el segundo antioxidante.

[0027] Las pruebas efectuadas con porcentajes idénticos del 0,1 % en peso de la mezcla polimérica para los dos antioxidantes han mostrado que la pieza de material compuesto resultante no supera la cataforesis.

45

[0028] Se elegirá preferentemente como primer antioxidante el tetraquis (3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol) vendido bajo los nombres comerciales de IRGANOX® y ETHANOX®.

50 **[0029]** Como segundo antioxidante, se elegirá preferentemente un fosfito aromático y, más específicamente, el fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo) vendido bajo el nombre comercial de ETHAPHOS®.

[0030] En segundo lugar, durante toda la vida útil de un vehículo, el polímero debe degradarse lo menos posible. Así, es preferente que este polímero, además de su resistencia a la temperatura, soporte perfectamente la influencia del entorno exterior: envejecimiento termoquímico (temperaturas elevadas), envejecimiento termooxidante (temperatura y oxígeno), envejecimiento químico en medio líquido (agua, reactivos químicos (sal, proyección de lodos salinos y corrosivos, gasolina, aceite, etc.)). Por otra parte, se busca igualmente que el compuesto soporte, durante el servicio, los cambios climáticos (-40 °C a +80 °C), según se explicó anteriormente, y las agresiones mecánicas (gravillas, choques de carritos de la compra).

[0031] Para este fin, se agrega igualmente a la mezcla polimérica cargas de refuerzo hasta un porcentaje másico inferior al 10 %. Por encima del 10 %, las cargas alteran el alargamiento de rotura de la película polimérica y su dureza tiende a marcar la superficie de las piezas compuestas conformadas, haciendo que esta superficie presente una calidad inapropiada para el uso de la pieza de material compuesto en el sector de los automóviles.

5

[0032] Estas cargas permiten especialmente poder reducir la cantidad de antioxidantes presentes en la mezcla polimérica, beneficiándose al mismo tiempo del efecto sinérgico descrito anteriormente, con lo que se evita la necesidad de modificar de manera muy significativa las propiedades del polímero. Las cargas aumentan la resistencia térmica y mecánica, y estas mismas confieren a la película polimérica una resistencia a los choques satisfactoria a -40 °C, así como una buena rigidez a +80 °C.

10

[0033] Además, las cargas contribuyen sensiblemente a la minimización de la contracción de la película polimérica en el momento de la fase de cataforesis. Estas cargas actúan como puntos de reticulación, mejorando la estabilidad de las cadenas amorfas y como concentradores de tensión. Estas mejoran así la estabilidad dimensional de la película polimérica.

15

[0034] Se pueden usar cualquier tipo de cargas (minerales, orgánicas, metálicas) conocidas, por ejemplo la dolomita, los carbonatos de calcio o de magnesio, la cal, el cuarzo, el nitruro de boro, el sulfuro de cinc, el caolín, la wollastonita, el dióxido de titanio, la sílice, la montmorillonita (nanoarcilla), las esferas de vidrio, las fibras de vidrio o de carbono, el talco, la mica o incluso el negro de humo, el grafito laminar, los nanotubos de carbono, las fibras de acero inoxidable, los fosfuros metálicos, las fibras de poliamida y las cargas celulósicas.

20

[0035] De manera preferente, se usa el microtalco, que comprende plaquetas de tamaño inferior a un micrómetro. Estas son comercializadas especialmente en forma de un granulado en una mezcla maestra (la mezcla maestra a base de polipropileno y de microtalco) por Multibase, grupo Dow Corning. El microtalco en forma de granulado en la mezcla maestra es ventajoso porque permite obtener una muy buena dispersión en la mezcla polimérica y así, al final, un muy buen aspecto de la superficie. Por otra parte, con solamente entre el 2 y el 9 % en peso del microtalco, la película polimérica conserva su alargamiento, su aspecto y su flexibilidad, aumentando fuertemente las propiedades mecánicas de la película polimérica. Este porcentaje del microtalco facilita igualmente la extrusión de la película, aumentando ligeramente la viscosidad de la mezcla polimérica. Por el contrario, más allá del 10 %, las cargas, que son de una gran dureza, desgastan prematuramente las herramientas de extrusión.

25

30

[0036] Además, durante la etapa de extrusión de la película, a la temperatura de extrusión del polipropileno, no sería evidente ninguna incompatibilidad o interacción química entre los antioxidantes y el microtalco que pudieran ocasionar una degradación de la película o un cambio de su estructura semicristalina y una pérdida de sus propiedades, de su aspecto o de su durabilidad.

35

[0037] Además, cuando se recurre al microtalco, se reduce significativamente la contracción de la película polimérica en el momento de la etapa de cataforesis comparativamente con otras cargas. En efecto, este microtalco se presenta en forma de plaquetas que se orientan en el sentido de la extrusión. Estas plaquetas reducen así con mayor eficacia la contracción y las vuelven más homogéneas en las dos direcciones transversales y longitudinales de la extrusión.

40

[0038] Se puede prever además la introducción de las cargas conductoras (esféricas o laminares o en forma de agujas o de fibras) en la mezcla polimérica para hacer que la película polimérica sea conductora y, por consiguiente, apta para recibir una pintura (líquida o en polvo) depositada por vía electrolítica o electrostática.

45

[0039] Independientemente de su uso en el sector de los automóviles, la película polimérica se debe adherir de manera optimizada sobre la chapa de acero.

50

[0040] Para esto, se prevé aplicar sobre la chapa, por ejemplo a la salida del baño de galvanización, un tratamiento de la superficie y un antioxidante orgánico depositado por revestimiento (en la línea de laqueado). La tecnología usada en las líneas de laqueado de los aceros de planos consiste en aplicar al rodillo la capa de imprimación anticorrosión. Esta capa de imprimación orgánica, clásicamente de entre 6 y 10 micrómetros, asegura la protección del metal y la perfecta adherencia entre el metal y las capas orgánicas. Además, esta capa de imprimación debe ser extremadamente flexible para permitir la conformación del material compuesto. Las capas de imprimación son clásicamente mezclas a base de una resina de poliéster que se reticulan en presencia de un endurecedor del tipo melamina y/o isocianato. Estas capas de imprimación poseen igualmente pigmentos inorgánicos e inhibidores de la corrosión. En el marco de este compuesto, se le da preferencia al uso de una capa

55

de imprimación extremadamente flexible, con masas molares muy elevadas, con una adherencia extrema del metal/polímero. Al nivel del material compuesto, en razón del papel de sacrificio del revestimiento metálico, e igualmente en razón del tratamiento de la superficie sin cromo (tratamiento de conversión) y de la capa de imprimación, la corrosión sobre la placa se minimiza considerablemente.

5

[0041] Esta capa de imprimación puede estar recubierta de una encoladura. Esta encoladura se aplica igualmente a los rodillos por revestimiento, clásicamente entre 3 y 20 μm , la misma debe formar obligatoriamente una película continua aplicando las condiciones de la línea industrial (velocidad de la línea de hasta 180 m/min). Esta encoladura puede ser de la familia de los epóxidos, pero también de la familia de los poliésteres. La misma se deberá seleccionar igualmente en razón de su perfecta compatibilidad con la capa de imprimación y el polipropileno, pero más bien en razón de su ausencia de contracción durante la cocción del material compuesto. Gracias a la encoladura, se mejora la adhesión de la película polimérica sobre la chapa de acero. Se puede elegir como encoladura la encoladura MORAD® de Rohm & Haas o la encoladura de referencia FL200 o HL 406, que son comercializadas por Kommerling.

15

[0042] Alternativamente, se puede prever igualmente, sin apartarse del marco de la invención, reemplazar la encoladura y/o la capa de imprimación por una capa polimérica adherente constituida por una poliolefina funcionalizada de manera que la vuelva polar, y por consiguiente adherente, entre la chapa y la película polimérica, asegurando esta capa la adhesión de la película polimérica sobre la chapa. Esta capa adherente se depositará directamente sobre el metal o se coextrudirá con la mezcla polimérica de acuerdo con la invención. Pero esta capa polimérica también deberá soportar el paso por la cataforesis, así como las demás exigencias requeridas en el ámbito del automóvil. Para este fin, se elegirá preferentemente un polipropileno injertado con anhídrido maleico.

20

[0043] La película polimérica se fabrica preferentemente de acuerdo con un procedimiento clásico de extrusión. El polímero, los antioxidantes y las cargas se introducen en forma de gránulos en el forro cilíndrico termorregulado en el interior del cual gira un tornillo sin fin que mezcla los gránulos y los transporta hacia una hilera para obtener una mezcla homogénea por vía fundida. Seguidamente, la hilera confiere a la masa plástica la forma de una película de un grosor de aproximadamente 300 micrómetros, que se aplica sobre la chapa revestida opcionalmente de la capa de imprimación y, llegado el caso, de la encoladura o de la capa adherente del polipropileno injertado.

25

[0044] Se obtiene así la pieza de material compuesto que, para las aplicaciones en el sector de los automóviles, seguidamente se conformará por ejemplo por estampado y se someterá a la aplicación de la pintura (fosfatación, cataforesis, depósito y cocción de todas las capas de pintura). De igual manera, la pieza se puede recortar, perforar y ensamblar por atornillado o soldadura con otros materiales termoplásticos por ultrasonidos. La película polimérica será homogénea, con un aspecto perfecto, con el fin de no aportar ninguna marca en el momento de la conformación del material compuesto. Se observará en particular que la pieza de material compuesto de acuerdo con la invención tiene la ventaja de estar formada de una película polimérica termoplástica compatible con el procedimiento de sobremoldeado, que consiste en moldear la materia plástica sobre o alrededor de una pieza.

35

[0045] Se puede prever igualmente que la cara polimérica de la pieza de material compuesto sea compatible con los adhesivos y los selladores del sector del automóvil. Para la realización de ciertas piezas de los automóviles, tales como, por ejemplo, sellos de hermeticidad, es en efecto importante que se encolen sobre la cara polimérica los adhesivos estructurales o semiestructurales, los selladores de hermeticidad o incluso los selladores de calado que son de naturaleza química diversa, tales como epoxi, poliuretano y caucho.

40

[0046] La matriz del polipropileno usada en el marco de la invención tiene una naturaleza química que no permite la adherencia de los adhesivos y de los selladores. Con el fin de remediar este inconveniente, se puede funcionalizar la matriz o depositar sobre la película polimérica una capa adhesiva compatible por una parte con el polipropileno y por otra parte con los adhesivos y los selladores del sector del automóvil.

45

[0047] Preferentemente, se podría recurrir a una capa de adhesivo que comprende una poliolefina funcionalizada por medio de funciones polares, tales como los acrilatos y el anhídrido maleico. Esta capa adhesiva se depositará directamente sobre la película polimérica, por ejemplo por colaminación o por revestimiento, o se coextrudirá con la mezcla polimérica de acuerdo con la invención. La misma tendrá preferentemente un grosor comprendido entre 30 y 100 μm . Preferentemente, se podría recurrir a una capa de polipropileno injertada con anhídrido maleico tal como el Priex®25050 comercializado por la sociedad Addcomp.

50

[0048] Por último, se observará una notable ventaja de la pieza del material compuesto de la invención, que

radica en el hecho de que la adherencia entre el metal y el polímero es tan buena que este compuesto podría ser reciclable; esta soporta así una trituración y una molienda.

5 **[0049]** Para ilustrar la invención, se han realizado ensayos, que se describirán a título de ejemplos no limitativos. Ensayos

10 **[0050]** El módulo de Young y el alargamiento de rotura se miden con arreglo a la norma ASTM D368 con probetas de tipo M-II formadas de la película polimérica sola, con una velocidad de ensayo de 50 mm/min y a 23 °C. El módulo de Young E debe ser superior a 1000 MPa y el alargamiento de rotura superior al correspondiente al

15 **[0051]** La adherencia de la película polimérica sobre la chapa de acero se evalúa por medio de una prueba de desprendimiento normalizada (ISO 11339). A partir de probetas de 200 mm x 25 mm, se introducen, por una parte, el extremo de la película polimérica en una mordaza de una máquina de tracción y, por otra parte, el extremo del metal en la segunda mordaza. La fuerza necesaria para el desprendimiento de la película a una velocidad de desplazamiento de la mordaza de 100 mm/min es indicativa de la adherencia de la película. Se considera que la adherencia de la película es suficiente cuando la fuerza del desprendimiento es superior a 2 daN/cm. Esta prueba se lleva a cabo, por una parte, sobre probetas envejecidas a temperatura ambiente y, por otra parte, sobre probetas que han sufrido una etapa de cataforesis, es decir, manteniéndolas a 175 °C durante 30 minutos.

20 **[0052]** La contracción de la película polimérica en el momento de la etapa de cataforesis se evalúa sometiendo un recipiente, obtenido por estampado de una pieza de material compuesto, a una temperatura de 210 °C durante 45 minutos. Se recorta un disco de 150 mm de diámetro en una pieza de material compuesto y, seguidamente, se estampa con la ayuda de un punzón a 25 mm/min, de manera que se logre una profundidad de 50 mm. Tras someter la pieza a 210 °C durante 45 minutos, se mide manualmente la contracción final de la película al nivel del reborde del recipiente. La contracción de la película polimérica debe ser inferior a 2 mm en cualquier punto del reborde.

25 **[0053]** La resistencia a la temperatura de la película polimérica se evalúa mediante una prueba de deformación exponiendo una pieza del material compuesto verticalmente a una temperatura de 210 °C durante 30 minutos. La resistencia a la temperatura de la película es satisfactoria si presenta ausencia de deformación plástica.

30 **[0054]** La resistencia al frío de la película polimérica se evalúa sometiendo una pieza de material compuesto mantenida a -40 °C al choque de una bola de acero de 25 mm de diámetro y 66,8 g soltada desde una distancia de 1 m. Al nivel del punto de impacto, se mide manualmente el diámetro de la zona de rotura de la película polimérica. Esta prueba se lleva a cabo sobre probetas que han sufrido una etapa de cataforesis, es decir, que se les ha mantenido a 175 °C durante 30 minutos. La rotura de la película debe estar limitada a una zona muy reducida, típicamente de 1-2 mm de diámetro.

35 **[0055]** En el momento de los ensayos de extrusión de la mezcla polimérica, se observa igualmente que la extrusión se realiza sin depósito sobre la hilera, es decir, sin formación de aglomerados sobre los bordes del extrusor. Las mezclas arrastran los depósitos de la hilera, que se separan en razón de la falta de homogeneidad de la película polimérica formada.

40 **[0056]** En el momento de los ensayos de colaminación de la película polimérica, se observa igualmente que la película se puede colaminar a velocidades superiores a 50 m/min con el fin de que la fabricación de la pieza de material compuesto sea compatible con las líneas de galvanización y de laqueado.

45 **[0057]** La compatibilidad de la cara polimérica de la pieza de material compuesto con los adhesivos y los selladores del sector del automóvil se evalúa por medio de una prueba de tracción sobre una probeta formada a partir de una lengüeta de la pieza de material compuesto de acuerdo con la invención y de una lengüeta del metal expuesto, estando encoladas las dos lengüetas sobre una parte de su superficie por medio de los adhesivos y los selladores representativos de los usados en el sector del automóvil. Los adhesivos retenidos para la realización del ensayo son las referencias BM1496V® (adhesivo estructural a base de epoxi comercializado por Dow), RB10BV® (adhesivo semiestructural a base de caucho comercializado por Revocoat) y Terostatll59® (sellador de calado comercializado por Henkel). La tensión máxima obtenida en el momento del ensayo de tracción se compara con una referencia constituida por 2 lengüetas del metal expuesto. El resultado no debe desviarse más del 30 % de la referencia.

Ejemplos

[0058] La tabla 1 resume las características de algunas piezas compuestas formadas y las propiedades obtenidas. PP1 y PP2 son dos polipropilenos isotácticos que se diferencian en su tasa de gelificación. Estos son comercializados por Total Petrochemicals con las referencias PPC3650 y PPC366S respectivamente, y ya incorporan el EPR.

[0059] Se ha constatado que solo las piezas de los materiales compuestos de la invención presentan las características técnicas deseadas. En efecto:

10

- En ausencia de cargas de refuerzo (ensayos n.º 5 y 6), la película polimérica presenta un módulo de Young a 20 °C insuficiente y puede presentar una contracción importante en la prueba de contracción sobre el recipiente,

- En presencia de importantes contenidos de cargas (ensayos n.º 7 y 8), se observa especialmente la formación de depósitos en la hilera y una mala resistencia al choque a 40 °C.

15 - Si el porcentaje del primer oxidante es inferior al 0,2 % (ensayo n.º 9), la película polimérica se deforma en la prueba de deformación.

[0060] La tabla 2 resume los resultados de la compatibilización con los adhesivos y los selladores del sector del automóvil obtenidos con una capa adhesiva coextrudida con la mezcla polimérica de acuerdo con la invención.

Tabla 1 (* = pieza de material compuesto de acuerdo con la invención; NE = no evaluado)

| Ensayo n.º | 1* | 2* | 3* | 4* | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Naturaleza de la matriz | PP1 | PP1 | PP2 | PP1 | PP1 | PP2 | PP1 | PP1 | PP1 |
| Naturaleza del elastómero | EPR |
| % de elastómero en la matriz de PP | 14 % | 14 % | 16 % | 17 % | 17 % | 16 % | 13 % | 13 % | 14 % |
| Naturaleza de las cargas | µtalco | µtalco | µtalco | µtalco | NO | NO | CaCO3 | CaCO3 | µtalco |
| % de las cargas | 7 % | 8 % | 7 % | 7 % | 0 % | 0 % | 23 % | 34 % | 7 % |
| 1er oxidante | Ethanox® |
| % del 1er oxidante | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % | 0,1 % |
| 2º oxidante | Ethaphos® |
| % del 2º oxidante | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % |
| Velocidad de colaminación | 110 m/min | 130 m/min | NE | NE | NE | NE | 130 m/min | NE | 130 m/min |
| Depósito de la hilera | NO | NO | NO | NO | NO | NO | SI | NE | NO |
| Grosor de la película (µm) | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Anchura de la película (mm) | 1400 | 1300 | 300 | 300 | 300 | 300 | NE | NE | 1300 |
| Fuerza de desprendimiento (DaN/cm) | 5,24 | 2,2 | 5,23 | 3,61 | 5,54 | 5,03 | NE | NE | NE |
| Fuerza de desprendimiento después de la cataforesis (DaN/cm) | NE | NE | 3,81 | 3,74 | 3,81 | 4,29 | NE | NE | NE |
| E (Mpa) sentido longitudinal/sentido transversal | 1200 | 2313 | 1200 | 1198 | 820 | 960 | NE | NE | NE |
| Alargamiento (%) sentido longitudinal/sentido transversal | 1300 | 2417 | 1400 | 1000 | 830 | 870 | NE | NE | NE |
| Contracción sobre recipiente (mm) | 1100 | 1276 | 840 | 795 | 950 | 1000 | NE | NE | NE |
| Contracción sobre recipiente (mm) | 900 | 1237 | 880 | 540 | 1100 | 1000 | NE | NE | NE |
| Deformación plástica | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 9 | NE | NE | NE |
| Resistencia al choque a -40 °C (mm) | NO | NO | NO | NO | NO | NO | NE | NE | SI |
| | 1,1 | NE | 1 | 1,1 | 0 | 0 | NE | 9 | NE |

ES 2 533 094 T3

Tabla 2 (* = pieza de material compuesto de acuerdo con la invención; NE = no evaluado)

| Ensayo n.º | | 1 | 2* |
|----------------------------------------------------------------|----------------|------------|--------------|
| Naturaleza de la capa adherente | | Referencia | Priex® 25050 |
| Tensión máxima (Mpa) con los adhesivos y selladores siguientes | BM1496V® | 21,5 | 17,5 |
| | RB10BV® | 11,7 | 14,2 |
| | Terostat 1159® | 0,5 | 0,5 |

REIVINDICACIONES

1. Una pieza de material compuesto que comprende al menos una chapa de acero revestida con al menos una película polimérica formada previamente por extrusión de una mezcla polimérica que comprende al menos los elementos siguientes:
- un polímero formado de una dispersión de nódulos de elastómero en una matriz de polipropileno, la proporción de elastómero en la matriz es inferior al 20 % en peso del conjunto formado por la matriz y el elastómero,
 - un primer antioxidante de la familia de los antioxidantes fenólicos para un contenido en peso superior o igual al 0,2 %,
 - un segundo antioxidante de la familia de los antioxidantes que descomponen los hidroperóxidos para un contenido en peso superior o igual al 0,1 %,
 - cargas de refuerzo para un contenido en peso inferior al 10 %.
2. La pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la proporción de elastómero en la matriz está comprendida entre el 8 y el 20 % en peso del conjunto formado por la matriz y el elastómero.
3. La pieza de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el primer antioxidante está presente en la mezcla polimérica en una concentración del 0,2 % y porque el segundo antioxidante está presente en la mezcla polimérica en una concentración del 0,1 %.
4. La pieza de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** las cargas son de microtalco.
5. La pieza de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende además una capa polimérica de poliolefina funcionalizada en la subsuperficie de la película polimérica.
6. La pieza de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la película polimérica está recubierta de una capa polimérica de poliolefina funcionalizada.
7. La pieza de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende además, entre la chapa de acero y la película polimérica, una capa de imprimación aplicada sobre la chapa de acero y/o una encoladura aplicada sobre la capa de imprimación.
8. El procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** comprende al menos una etapa de extrusión de la mezcla polimérica en forma de una película y una etapa de colaminación de la película polimérica obtenida sobre la chapa de acero, opcionalmente recubierta de una capa de imprimación y de una encoladura.
9. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 8 de una pieza de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** la mezcla polimérica es coextrudida con la capa polimérica de poliolefina funcionalizada.
10. Uso de la pieza de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el ámbito de los automóviles.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha pieza de material compuesto se fabrica por repujado, estampado, hidroformación o perfilación.
12. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 para la fabricación de piezas por sobremoldeo.