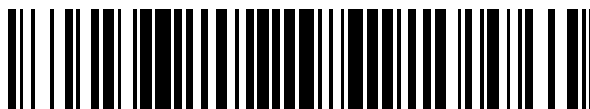


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 868**

51 Int. Cl.:

C08F 255/08	(2006.01) B32B 15/085	(2006.01)
C08F 255/02	(2006.01) B32B 15/088	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01) B32B 15/18	(2006.01)
B32B 15/08	(2006.01) B32B 27/30	(2006.01)
C08L 51/06	(2006.01) B32B 27/20	(2006.01)
C09J 7/02	(2006.01) B32B 27/32	(2006.01)
C09J 177/02	(2006.01) B32B 27/34	(2006.01)
C09J 5/06	(2006.01) C08L 77/00	(2006.01)
E04C 2/06	(2006.01) E04C 2/292	(2006.01)
C09J 151/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2010 PCT/FR2010/052675**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076763**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2010 E 10803261 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2649107**

54 Título: **Mezcla de polímeros con límite de elasticidad y su utilización para la fabricación de materiales compuestos de metal-polímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2017

73 Titular/es:

ARCELORMITTAL (20.0%)
CI /Chavarri 6
48910 Sestao, LU;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (20.0%);
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUÉES DE LYON (20.0%);
UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON I (20.0%) y
UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE
(20.0%)

72 Inventor/es:

DOUX, MARJOLAINE;
LUCCHINI, LAURENCE;
VERCHÈRE, DIDIER;
AVRIL, FLORENCE;
CASSAGNAU, PHILIPPE y
SAGE, DANIEL

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 623 868 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

Mezcla de polímeros con límite de elasticidad y su utilización para la fabricación de materiales compuestos de metal-polímero

[0001] La presente invención se refiere a nuevas mezclas de polímeros con límite de elasticidad y su utilización para la fabricación de materiales compuestos de metal-polímero.

Estado de la técnica

[0002] Una de las vías exploradas para reducir el consumo de los automóviles, es el aligeramiento del peso de los vehículos. En este marco, se lleva a cabo una investigación activa sobre la sustitución de las chapas metálicas por materiales compuestos de metal/polímero, tales como estructuras de metal/polímero/metal, también llamadas estructuras en sándwich, o paramentos metálicos recubiertos de polímero.

[0003] Los polímeros utilizados para estos materiales compuestos deben responder a numerosas exigencias, y concretamente presentar una adherencia al metal, incluso una rigidez elevada y un alargamiento superior al del metal.

[0004] Para permitir un aligeramiento sustancial, el polímero debe tener un grosor bastante importante, normalmente de 300 μm a varios mm. Es preferible, por lo tanto, utilizar un polímero termoplástico extrudible en lugar de un polímero termoendurecible que debe aplicarse en solución.

[0005] Por otro lado, es conveniente que el polímero utilizado sea compatible con la etapa de cataforesis utilizada en el sector del automóvil para el pintado. Este procedimiento implica una cocción que puede alcanzar los 210°C durante 45 minutos aproximadamente. Cuando el polímero se vuelve demasiado fluido, fluye y conlleva el deslizamiento de las láminas de metal, lo que conduce a la destrucción del material compuesto.

[0006] La solicitud de patente WO 2005/014278 propone estructuras en sándwich que constan, como polímero, de una mezcla de poliamida 6, de polietileno modificado y de copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA). Esta mezcla presenta propiedades satisfactorias, pero su elevado punto de fusión (220°C), y por lo tanto su elevada temperatura de aplicación (240°C), le hace incompatible con ciertos equipos de ensamblaje por colaminación. En efecto, estos equipos no son capaces de alcanzar temperaturas superiores a 220°C necesarias para fundir esta mezcla polimérica en superficie para permitir el esparcimiento de la mezcla polimérica sobre el metal y perfeccionar la adherencia al metal. Por otro lado, se ha mostrado difícil garantizar la distribución homogénea de copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA) en la mezcla, lo que afecta a la homogeneidad de la morfología y de la adherencia de la película.

Problema técnico

[0007] Existe, por lo tanto, una necesidad de disponer de una mezcla polimérica que tiene las características requeridas para la fabricación de materiales compuestos de metal-polímero que no presenta los inconvenientes evocados anteriormente. En particular, existe la necesidad de disponer de una mezcla polimérica de formulación sencilla capaz de resistir en la etapa de cataforesis a 210°C al tiempo que tiene una temperatura de fusión que no supera los 210°C.

Resumen de la invención

[0008] La invención deriva de la idea de utilizar una mezcla polimérica que tiene un comportamiento de fluido con límite de elasticidad, es decir que presenta incluso en estado fundido una resistencia a la fluencia suficiente para resistir en la etapa de cataforesis.

[0009] Un estudio en profundidad permitió identificar mezclas de poliamida y de polietileno modificado que poseen las propiedades requeridas para la aplicación en términos de adherencia, de rigidez y de alargamiento y que constituyen, en estado fundido, fluidos con límite de elasticidad.

[0010] Además, según un primer aspecto, la invención se refiere a una mezcla polimérica bifásica, que comprende:

- (a) una poliamida que presenta un punto de fusión de, como máximo, igual a 210°C,
- (b) una poliolefina modificada que consta de funciones carboxílicas,

cuyo comportamiento reológico en estado fundido se caracteriza por un límite de elasticidad de al menos 50 Pa.

5

[0011] Preferentemente, la mezcla polimérica según la invención comprende del 30 al 70% en peso de poliamida. La mezcla polimérica comprende, por otro lado, ventajosamente del 30 al 70% en peso de poliolefina modificada.

10 **[0012]** La poliolefina modificada es, preferentemente, un polietileno modificado. Ventajosamente, se trata de una poliolefina modificada por anhídrido de ácido maleico. Una poliolefina modificada por del 0,01 al 20% en peso de material compuesto que consta de funciones carboxílicas es particularmente preferida.

[0013] Ventajosamente, la poliamida es una poliamida 11.

15

[0014] Según una realización preferida, la mezcla polimérica según la invención consta de una fase continua, también llamada matriz, compuesta esencialmente por poliamida y una fase co-continua o dispersada compuesta esencialmente por poliolefina. Cuando la fase está dispersada, se encuentra preferentemente en forma de nódulos, cuyo diámetro medio es preferentemente inferior a 500 nm. Cuando la mezcla está constituida solamente por estos dos polímeros, la mezcla polimérica se presenta de este modo en forma de una matriz de poliamida en la que la poliolefina modificada está dispersada o forma una fase co-continua.

[0015] Ventajosamente, la mezcla según la invención comprende, además, del 5 al 20% en peso de cargas.

25 **[0016]** Preferentemente, la mezcla según la invención posee un límite de elasticidad comprendido entre 200 y 2000 Pa.

[0017] De acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de la mezcla polimérica descrita anteriormente, que comprende las etapas de:

30

- (a) suministrar una cantidad apropiada de poliamida y una cantidad apropiada de poliolefina modificada que consta de funciones carboxílicas; y
- (b) mezclar la poliamida y la poliolefina modificada a una temperatura superior al pico de fusión de la poliamida.

35 **[0018]** De acuerdo con otro aspecto más, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material compuesto de metal-polímero que comprende las etapas que consisten en:

- (i) suministro de una primera lámina de metal, opcionalmente calentada a la temperatura de fusión de la mezcla polimérica;
- 40 (ii) aplicación de una mezcla polimérica según la invención sobre la primera lámina de metal para formar un material compuesto de metal-polímero;
- (iii) llegado el caso, aplicación de una segunda lámina de metal opcionalmente calentada a la temperatura de fusión del polímero, sobre la mezcla polimérica para formar un material compuesto de metal-polímero-metal; y
- 45 (iv) calentamiento del material compuesto hasta la fusión de la mezcla polimérica en contacto con el metal para completar la adherencia.

[0019] Además, de acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere a las estructuras en sándwich que constan, entre dos láminas de metal, de una película de la mezcla polimérica según la invención, así como paramentos que comprenden una lámina de metal revestida con la mezcla polimérica según la invención.

50

[0020] Finalmente, según un último aspecto, la invención se refiere a un paramento que comprende una lámina de metal revestida con la mezcla polimérica según la invención.

Definiciones

55

[0021] Se entiende, en el marco de la presente exposición, por la expresión "fluido con límite de elasticidad" un comportamiento reológico de un material deformable caracterizado porque tiene lugar un flujo solamente más allá de cierto valor de tensión, llamado límite de elasticidad. La noción de límite de elasticidad es conocida para fluidos en general y para polímeros en estado fundido en particular.

[0022] Por otro lado, se entiende por la expresión “resistencia a la fluencia” la ausencia de velocidad de deformación, por ejemplo por flujo, de un material sometido a una tensión durante un periodo suficiente.

5 **[0023]** Se entiende por la expresión “mezcla polimérica” una composición de varios, concretamente dos, polímeros no miscibles. Los polímeros son, en su mayor parte, inmiscibles entre sí, debido a sus masas molares elevadas y/o a interacciones desfavorables. Las mezclas de polímero se presentan por lo tanto, generalmente, en forma de estructuras multifásicas. En el caso de la mezcla de dos polímeros, las mezclas bifásicas pueden constar de una fase continua y una fase dispersada. Generalmente, el polímero mayoritario forma la fase continua, mientras
10 que el polímero minoritario forma la fase dispersada. Cuando los polímeros están presentes en proporciones similares, también se pueden observar mezclas en las que las dos fases son, ambas, continuas llamadas co-continuas. Existen diferentes tipos de morfologías en las mezclas poliméricas, entre ellas concretamente la morfología nodular, la morfología fibrilar y la morfología laminar.

15 **[0024]** En principio, la mezcla descrita en la presente solicitud es una mezcla física, que no implica enlaces covalentes entre los constituyentes. Sin embargo, en la interfaz de los polímeros, los grupos amina terminales de la poliamida pueden formar enlaces imida con los grupos carboxílicos de la poliolefina modificada, como se discutirá con más detalle más adelante.

20 **[0025]** Se entiende por la expresión “poliolefina modificada” designar una poliolefina que consta de grupos polares y concretamente carboxílicos. Estos grupos pueden haber sido introducidos en la poliolefina durante la polimerización o posteriormente. Los motivos resultantes pueden encontrarse, por lo tanto, en la cadena principal o en las cadenas laterales del polímero modificado. En la práctica, las poliolefinas modificadas se obtienen mediante copolimerización de una olefina en presencia de monómeros adaptados o mediante reacción de la poliolefina con
25 compuestos apropiados, también llamada injerto. Los ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, concretamente su anhídrido constituyen monómeros y/o compuestos apropiados privilegiados en el marco de la presente invención.

[0026] Se entiende por la expresión “tasa de injerto” en lo sucesivo la concentración másica de compuesto
30 utilizado para modificar la poliolefina en la poliolefina modificada, con respecto al peso final de la poliolefina modificada. Salvo que se indique lo contrario, esta tasa designa la concentración másica global en el polímero, sin distinguir si está presente en el polímero o en forma monomérica.

Componentes de la mezcla

35 **[0027]** La mezcla polimérica descrita consta de al menos dos constituyentes, a saber una poliamida y una poliolefina modificada.

[0028] Puede ser interesante en ciertas aplicaciones añadir otros constituyentes, por ejemplo, como se
40 explicará más adelante, cargas minerales susceptibles de aumentar aún más el límite de elasticidad de la mezcla.

[0029] Sin embargo, para evitar cualquier problema de incompatibilidad y/o de homogeneidad, la mezcla está constituida preferentemente por poliamida y por poliolefina injertada y está desprovista de cualquier otro polímero. Preferentemente, también está desprovisto de cualquier otro compuesto susceptible de reaccionar con los
45 constituyentes de la mezcla o de reaccionar en medio húmedo degradando la adherencia o la estabilidad de la mezcla.

[0030] Sin querer estar ligado a ninguna teoría, se supone que el comportamiento de fluido con límite de elasticidad está vinculado a la presencia de una estructura tridimensional. Gracias a esta estructura, el fluido es
50 capaz de resistir a una tensión inferior a τ_c . Cuando la tensión supera τ_c , la estructura tridimensional se destruye y el polímero fluye.

[0031] En la mezcla polimérica descrita, se forman copolímeros dibloque mediante reacción entre los grupos amina terminales de la poliamida y las funciones carboxílicas de los grupos reactivos modificados en la poliolefina.
55 La reacción en la interfaz de los polímeros se ilustra de manera esquemática en la figura 1.

[0032] Los copolímeros formados de este modo in situ en las interfases de la mezcla pueden garantizar el papel de un agente de compatibilización, permitiendo de este modo una mejor dispersión de las dos fases y, llegado el caso, de los nódulos de menor tamaño más próximos unos a otros. La pequeña distancia internodular permite una

interacción entre las cadenas de copolímeros de nódulos vecinos mediante imbricación física, formando una red de caucho tridimensional (véase la figura 2). Esta red tridimensional formada por la interacción internodular limita la deformación bajo tensión hasta su desaparición bajo una tensión llamada límite de elasticidad.

5 **[0033]** Las poliamidas son polímeros que contienen funciones amida ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$) y pueden obtenerse por:

- (1) polimerización de lactamas con apertura de ciclo; o
- (2) policondensación de aminoácidos; o
- (3) policondensación de diaminas con diácidos.

10

[0034] Las poliamidas alifáticas están designadas por una o varias cifras relativas al número de átomos de carbono contenido en el motivo de repetición. De este modo, el PA 6 o PA11 se obtiene mediante policondensación de un aminoácido o de una lactama con respectivamente 6 u 11 átomos de carbono en el motivo. En las designaciones de tipo PA 6-6, los valores corresponden al número de átomos de carbono de la diamina y del diácido. Las poliamidas pueden ser alifáticas, semiaromáticas (solamente uno de los monómeros es aromático) o aromáticas. Los homopolímeros formados a partir de un solo monómero son preferidos, pero también pueden preverse copolímeros de poliamidas obtenidos a partir de varios monómeros diferentes.

15

[0035] Las poliamidas semicristalinas son preferidas con respecto a las poliamidas amorfas, ya que son transformadas más fácilmente, dado que presentan un pico de fusión en lugar de un solo punto de reblandecimiento.

20

[0036] Para la aplicación prevista, el punto de fusión de la poliamida está comprendido ventajosamente entre 160 y 210°C. Según una realización particular, el punto de fusión de la poliamida está comprendido entre 170 y 200°C.

25

[0037] Entre las poliamidas convenientes para la mezcla descrita, puede citarse en particular la poliamida 11 que presenta un punto de fusión comprendido entre 177 y 190°C, o también la poliamida 12 que presenta un punto de fusión comprendido entre 172 y 180°C.

30

[0038] La masa molar de la poliamida tiene un impacto sobre las propiedades de la mezcla, ya que ésta determina el número de grupos amina terminales disponibles para formar el copolímero en contacto con las funciones carboxílicas de la poliolefina modificada. La masa molar influye, además, en la temperatura de fusión. La masa molar de la poliamida está comprendida preferentemente entre 1.000 y 100.000, ventajosamente entre 10.000 y 30.000 g/mol.

35

[0039] En la práctica, el índice de fluidez de la poliamida está comprendido preferentemente entre 1 y 40, preferentemente 10 y 25 cm³/10 min bajo 2,16 Kg a 235°C.

40

[0040] Las poliamidas disponibles en el mercado constan, a menudo, del 5 al 20% en peso, preferentemente del 10 al 20% en peso de plastificantes. La adición de un plastificante puede contribuir a mejorar la resistencia al impacto. Como plastificantes apropiados pueden mencionarse ϵ -caprolactama, sulfonamida de N-butilbenceno, o paraoxibenzoato de cetilo.

45

[0041] Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la mezcla polimérica según la invención no consta preferentemente de aditivos diferentes de los presentes, llegado el caso, en los polímeros comerciales empleados y las cargas minerales discutidas más adelante.

50

[0042] La viscosidad newtoniana de los polímeros, y más precisamente la relación de viscosidad de los dos constituyentes de base, constituye también un factor importante para obtener una mezcla con propiedades satisfactorias. En efecto, las viscosidades influyen en la morfología de la mezcla. Una regla empírica recomienda una relación entre la viscosidad de cizallamiento de la poliolefina modificada y la de la poliamida comprendida entre 1 y 10. La viscosidad newtoniana de la poliamida está comprendida preferentemente entre 500 y 5000, preferentemente 1000 y 4000 Pa.s a 210°C.

55

[0043] La mezcla según la invención comprende generalmente entre el 30 y el 70% en peso, y más preferentemente entre el 40 y el 65% en peso de poliamida. Por debajo del 30%, la proporción de poliamida es generalmente insuficiente para conferir a la mezcla polimérica las propiedades mecánicas ventajosas de la poliamida, mientras que, por encima del 70%, existe el riesgo de ya no disponer de suficiente poliolefina modificada para favorecer la compatibilización in-situ de los dos constituyentes.

- 5 **[0044]** La poliolefina modificada presente en la mezcla puede obtenerse a partir de una poliolefina termoplástica. La poliolefina puede seleccionarse concretamente entre polietileno, polipropileno, polimetilpenteno y polibuteno. Entre estas familias, se seleccionará un polímero con las propiedades apropiadas en términos de rigidez, densidad y cristalinidad.
- 10 **[0045]** La poliolefina particularmente preferida es el polietileno. Puede tratarse de homopolímeros como HDPE (polietileno de alta densidad) o LDPE (polietileno de baja densidad) o LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) o de copolímeros derivados del polietileno, como los copolímeros de etileno y de octeno.
- 15 **[0046]** Para permitir la compatibilización in situ con las interfases en la mezcla, la poliolefina se modifica con grupos que constan de funciones carboxílicas. Estos grupos pueden introducirse durante la polimerización, mediante copolimerización en presencia de monómeros adaptados, o mediante injerto posterior a la polimerización.
- 20 **[0047]** Estos grupos que constan de funciones carboxílicas son, concretamente, grupos de ácidos carboxílicos o derivados como por ejemplo ácidos insaturados que constan de 1 a 6 funciones carboxílicas como 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 así como los anhídridos, sales y ésteres correspondientes. Preferentemente, la poliolefina está modificada por anhídrido de ácido maleico.
- [0048]** Un gran número de poliolefinas modificadas que constan de funciones carboxílicas está disponible en el mercado.
- 25 **[0049]** El índice de fluidez de la poliolefina modificada está comprendido, preferentemente, entre 0,1 y 30, preferentemente entre 0,2 y 10 y más particularmente entre 0,2 y 2 cm³/10 min bajo 5 Kg a 190°C para facilitar su mezcla con la poliamida.
- 30 **[0050]** Las poliolefinas modificadas pueden encontrarse en forma de ionómero, por ejemplo al término de la neutralización al menos parcial de las funciones carboxílicas.
- 35 **[0051]** La tasa de injerto de la poliolefina es un parámetro importante, ya que puede influir en el límite de elasticidad afectando al número de enlaces susceptibles de formarse en la interfase. Generalmente, es suficiente que la tasa de injerto de la poliolefina esté comprendida entre el 0,01 y el 20%, preferentemente entre el 0,02 y el 10% y en particular entre el 0,05 y el 5% en peso de ácido carboxílico o de su derivado con respecto al peso de la poliolefina.
- 40 **[0052]** La viscosidad newtoniana de la poliolefina modificada es, preferentemente, superior a 5.000, y en particular de al menos 20.000 Pa.s a 220°C. Sin embargo, la viscosidad puede ser difícil de determinar cuando la poliolefina modificada presenta un comportamiento viscoelástico de tipo sólido elástico.
- [0053]** La mezcla según la invención comprende generalmente entre el 30 y el 70% en peso, y más preferentemente entre el 35 y el 60% en peso de poliolefina modificada.
- 45 **[0054]** El límite de elasticidad de las mezclas poliméricas según la invención puede aumentarse más añadiendo cargas minerales.
- 50 **[0055]** La cantidad de cargas necesarias para hacer aparecer un límite de elasticidad es más elevada para cargas esféricas sin interacción entre sí que para cargas estructurantes.
- 55 **[0056]** Se entiende por cargas estructurantes, partículas elementales de tamaño nanométrico que forman agregados a escala micrométrica y que, por encima de cierta concentración, forman una red de cargas (fenómeno de percolación). Estas cargas pueden ser esféricas, como las sílices nanoestructuradas, o con factor de forma elevado, es decir superior a 100, como los nanotubos de carbono y las arcillas exfoliadas. Estando el factor de forma definido como la relación entre la mayor dimensión de la partícula respecto a su grosor.
- [0057]** Mediante la adición de cargas, se conserva el límite de elasticidad deseado al tiempo que se aumenta la cantidad de poliamida.

- [0058]** Ciertas cargas son particularmente interesantes, ya que permiten además otorgar una o varias funcionalidades suplementarias a la mezcla. De este modo, la adición de cargas de carbono en diferentes formas (negro de humo, fibras de carbono, grafito, nanotubos de carbono) permite hacer a la mezcla polimérica conductora, lo que es interesante para ciertos procedimientos de pintado (véase "Conductive polyphenylene ether/polyamide blends for electrostatic painting applications" J.J. Scobbo, Antec'98, págs. 2468-2472). Puede ser ventajoso, por lo tanto, añadir a la mezcla polimérica cargas conductoras.
- [0059]** Para salvaguardar las propiedades de la mezcla polimérica, concretamente una baja viscosidad, es preferible mantener la proporción de cargas en un valor razonable.
- [0060]** La proporción de cargas en la mezcla polimérica según la invención puede variar entre el 0 y el 30% en peso, y más particularmente entre el 5 y el 20% en peso de la mezcla total.
- Preparación y propiedades de la mezcla
- [0061]** La mezcla polimérica descrita se prepara de la manera más sencilla procediendo a una mezcla íntima de los constituyentes a una temperatura a la que los componentes polímeros se encuentran en estado fundido. La mezcla íntima puede tener lugar mediante diferentes medios conocidos en sí, por ejemplo en un reactor interno de tipo Haake o una extrusora de doble tornillo.
- [0062]** Las mezclas poliméricas previstas por la presente invención presentan, en estado fundido, el comportamiento de fluidos con límite de elasticidad, es decir que fluyen solamente cuando la tensión aplicada supera cierto límite.
- [0063]** El estudio del módulo complejo de cizallamiento ($G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$) de estas mezclas hace aparecer una meseta en el módulo elástico G' a frecuencias bajas, es decir inferiores a 1 rad/s. Como se ha mencionado anteriormente, este fenómeno puede explicarse por la formación de un copolímero in situ en la interfaz de la poliamida y de la poliolefina modificada.
- [0064]** El valor del límite de elasticidad medido según el método descrito a continuación es de al menos 50 Pa, lo que corresponde aproximadamente a la tensión ejercida por el peso de un paramento de metal de 0,5 mm de grosor en una estructura en sándwich. Ventajosamente, el límite de elasticidad de las mezclas está comprendido entre 200 y 2000 Pa.
- [0065]** Debido a que la mezcla polimérica descrita fluye solamente cuando la tensión supera el límite de elasticidad, puede satisfacer las condiciones a priori inconciliables planteadas por las capacidades térmicas de las unidades de laminación y la resistencia en la cataforesis.
- [0066]** La morfología de la mezcla polimérica es, como se ha mencionado anteriormente, preferentemente una fase continua que forma una matriz de una fase dispersada o una fase co-continua. Cuando la mezcla consta de una fase dispersada, se observa que la fase dispersada se encuentra generalmente en forma de nódulos. Dicho esto, la fase dispersada también puede formar fibras (morfología fibrilar) o capas (morfología laminar).
- [0067]** La morfología nodular es, sin embargo, preferida. En efecto, dicha morfología garantiza una interfase de los polímeros extendida y, debido a esto, la formación de una red importante de enlaces en la interfase, que permite garantizar un límite de elasticidad elevado. Preferentemente, el diámetro nodular medio, tal como se determina experimentalmente por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de imágenes, es inferior a 500 nm, preferentemente inferior a 300 nm, para favorecer la interacción entre las cadenas de polímeros para formar una red de caucho que genera el límite de elasticidad.
- [0068]** La compatibilización entre la poliamida y la poliolefina está garantizada por la formación in situ de copolímeros formados por reacción entre los grupos amina terminales de las poliaminas y las funciones carboxílicas de la poliolefina modificada.
- [0069]** Preferentemente, la fase continua que forma la matriz está compuesta esencialmente por poliamida, mientras que la fase dispersada o co-continua está compuesta por poliolefina modificada. Dicha morfología de la mezcla polimérica ofrece la ventaja de otorgar a la mezcla polimérica las propiedades mecánicas ventajosas de la poliamida.

[0070] En principio, se prefiere que el número de copolímeros por unidad de superficie de la interfase sea grande, dando lugar a un límite de elasticidad máximo. Sin embargo, una concentración demasiado grande de copolímeros en la interfase puede afectar a otras propiedades como la viscosidad. Además, se buscará ventajosamente un número de copolímeros comprendido preferentemente entre el 3 y el 50%, correspondiendo este porcentaje a un rendimiento másico de reacción con respecto a la especie faltante. Más allá del 50%, se obtienen mezclas poliméricas que presentan propiedades diferentes de las buscadas.

Aplicaciones

10 **[0071]** Debido a las propiedades mencionadas anteriormente, las mezclas poliméricas descritas son particularmente útiles para la fabricación de materiales compuestos de metal-polímero, tales como estructuras en sándwich o paramentos metálicos recubiertos de polímero. Este tipo de materiales compuestos se busca particularmente en la industria del automóvil.

15 **[0072]** Los materiales compuestos están constituidos generalmente por una película de mezcla polimérica según la invención aplicada sobre una lámina o comprendida entre dos láminas de metal.

[0073] El metal es generalmente un acero, cuya elección del tipo específico dependerá de la aplicación prevista. De este modo, en el sector del automóvil, tipos de acero utilizados habitualmente son el grado ES (EN DC01 a DC06) y el grado HLE (EN H240 LA a H400 LA). El grosor de las láminas de metal utilizadas para esta aplicación estará generalmente comprendida entre 0,1 mm y 3 mm. El metal puede estar no tratado pero generalmente, estará dotado de uno o varios revestimientos para mejorar sus propiedades, tales como por ejemplo un revestimiento de zinc o de aleación de zinc realizado por galvanización o electrodeposición, o un tratamiento de superficie, una capa de imprimación, una base de pintura o de barniz o incluso una capa de aceite.

25 **[0074]** Los materiales compuestos de metal-polímero pueden fabricarse según uno cualquiera de los procedimientos conocidos en sí.

[0075] De este modo, de acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material compuesto de metal-polímero que comprende las etapas que consisten en:

- a. suministro de una primera lámina de metal, opcionalmente calentada a la temperatura de fusión del polímero;
- b. aplicación de una mezcla polimérica según la invención sobre la primera lámina de metal para formar un material compuesto de metal-polímero;
- 35 c. llegado el caso, aplicación de una segunda lámina de metal, opcionalmente calentada a la temperatura de fusión del polímero, sobre la mezcla polimérica para formar un material compuesto de metal-polímero-metal; y
- d. calentamiento del material compuesto hasta la fusión de la mezcla polimérica en contacto con el metal para completar la adherencia.

40 **[0076]** Preferentemente, la mezcla polimérica es extrudida previamente para formar una película polimérica. Sin embargo, también es posible extrudir la película polimérica directamente sobre la primera lámina de metal o colaminar la película polimérica entre las dos láminas de metal en una sola etapa.

[0077] La extrusión se realiza preferentemente en una extrusora de doble tornillo corrotatoria. El grosor de la película polimérica depende de la aplicación y está preferentemente comprendido entre 0,05 y 5 mm, y más preferido entre 0,2 y 1 mm.

[0078] La mezcla polimérica descrita permite obtener una superficie polimérica adherente con productos tales como masillas, adhesivos estructurales y adhesivos crash. De este modo es posible proceder al moldeo sobre pieza modelo de polímero de la superficie polimérica de los materiales compuestos de metal-polímero obtenidos.

[0079] Además, de acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere a las estructuras multicapa que constan, entre dos láminas de metal, de una película de la mezcla polimérica tal como se ha descrito anteriormente, concretamente materiales compuestos de metal-polímero-metal, como estructuras en sándwich, así como paramentos que comprenden una lámina de metal revestida de la mezcla polimérica según la invención. Estos productos son ligeros, rígidos, embutibles, poco costosos y resisten la cataforesis y en consecuencia son particularmente útiles en la industria del automóvil. En función de las aplicaciones, se podrá recurrir a estructuras en sándwich que presentan dos paramentos de naturaleza y/o de grosor diferentes.

[0080] La invención se describirá con más detalle por medio de los ejemplos que se dan a continuación y de las figuras adjuntas, las cuales muestran:

- Figura 1: un esquema de la reacción entre los grupos funcionales de los polímeros en la interfase de una mezcla polimérica según la invención;
- Figura 2: una representación esquemática de la interacción entre nódulos de poliolefina modificada que forman una red tridimensional;
- Figura 3: las fotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de las mezclas de los ejemplos 1 a 7 después de la extracción de la fase de poliolefina;
- Figura 4: un gráfico de la velocidad de deformación dE/dt en función de la tensión σ de las mezclas de los ejemplos 1 a 4;
- Figura 5: un gráfico de la velocidad de deformación dE/dt en función de la tensión σ de las mezclas de los ejemplos 5 a 7;
- Figura 6: un gráfico del módulo elástico G' para diferentes frecuencias de las mezclas de los ejemplos 1 - 4;
- Figura 7: un gráfico del módulo elástico G' para diferentes frecuencias de la mezcla de los ejemplos 5 a 7;
- Figura 8: un esquema del montaje experimental para la evaluación de la resistencia a la cataforesis de un sándwich (acero DP 500, grosor = 0,5 mm y mezcla polimérica grosor = 1 mm); y
- Figura 9: la adhesión evaluada mediante la prueba del bloque para las mezclas de los ejemplos 1 - 4.

20 EJEMPLOS

EJEMPLO 1 (PA11/POE-MAH)

[0081] Después del secado previo en una estufa al vacío a 70°C, se introducen 60 g de poliamida 11 de Arkema (PA 11 Rilsan®) y 40 g de copolímero de polietileno-octeno modificado por anhídrido maleico a nivel del 1,5% (POE-MAH, Tabond 8010 disponible de Silon International) en un mezclador interno Haake Rheomix 600 llevado a una temperatura de 210°C (20°C superior a la temperatura de fusión de la poliamida).

[0082] La mezcla es amasada entre 5 y 10 minutos hasta la estabilización del par de torsión ejercido sobre las palas del mezclador.

[0083] La mezcla polimérica obtenida es prensada a continuación en una prensa hidráulica Lescuyer a 200 bares para preparar, a partir de ella, películas de 1 mm de grosor.

[0084] Se llega a la conclusión, a partir de la observación al microscopio electrónico de barrido después de la extracción de la poliolefina modificada con tolueno a 110°C durante de 2 a 7 días, de que la mezcla bifásica consta de una fase continua y nódulos de poliolefina modificada cuyo diámetro es del orden de 300 nm (véase la figura 3).

EJEMPLO 2 - 4 (PA11/POE-MAH)

[0085] Para evaluar el impacto de la proporción de poliamida y poliolefina en la mezcla, se repite el protocolo indicado en el ejemplo anterior pero modificando las proporciones de los polímeros de acuerdo con la tabla 1 a continuación.

[0086] Se llega a la conclusión, a partir de la observación al microscopio electrónico de barrido después de la extracción de la poliolefina modificada realizada como se ha descrito en el ejemplo anterior (véase la figura 3), de que la mezcla es bifásica para el conjunto de los ejemplos y que presenta, para los ejemplos 1 y 2, nódulos de poliolefina modificada con un diámetro del orden de 300 nm y, para los ejemplos 3 y 4, un aspecto en el límite de la co-continuidad.

EJEMPLO 5 (PA11/PE-MA·Na⁺)

[0087] Después del secado previo en una estufa al vacío a 80°C, se introducen 60 g de poliamida 11 de Arkema (PA 11 Rilsan®) y 40 g de polietileno de baja densidad modificado por el 0,5% en peso de anhídrido de ácido maleico parcialmente neutralizado (contraión sodio) (ionómero Priex® 35392 disponible de Addcomp Holland BV) en un mezclador interno Haake Rheomix 600 llevado a una temperatura de 210°C (20°C superior a la temperatura de fusión de la poliamida).

[0088] La mezcla es amasada entre 5 y 10 minutos hasta la estabilización del par de torsión ejercido sobre

las palas del mezclador.

[0089] La mezcla polimérica obtenida es prensada a continuación en una prensa hidráulica Lescuyer a 200 bares para preparar, a partir de ella, películas de 1 mm de grosor.

5

[0090] Se llega a la conclusión, a partir de la observación al microscopio electrónico de barrido después de la extracción de la poliolefina modificada con tolueno realizada como se describe en el ejemplo 1, de que la mezcla es bifásica constando de una fase continua y nódulos de poliolefina modificada cuyo diámetro es del orden de 170 nm.

10 EJEMPLO 6 (PA11/POE-MAH/Si)

[0091] Para estudiar el efecto de una carga mineral sobre el límite de elasticidad, se prepara una mezcla polimérica que contiene, además, una sílice a modo de carga.

15 **[0092]** Más exactamente, se prepara una mezcla polimérica según el protocolo indicado en el ejemplo 1 utilizando a modo de poliamida 49,5 g de una poliamida 11 (PA 11 Rilsan® disponible de Arkema), y a modo de poliolefina modificada 40,5 g de polietileno octeno modificado por anhídrido maleico a un nivel del 1,5% (POE-MAH, Tabond 8010 disponible de Silon International) así como 10 g de sílice pirógena hidrófila de superficie específica de aproximadamente 200 m²/g (Wacker fumed silica HDK N 20). Esta mezcla presenta una relación de
20 poliamida:poliolefina equivalente a la mezcla del ejemplo 2 (55% de PA11 y 45% de POE-MAH).

[0093] Se llega a la conclusión, a partir de la observación al microscopio electrónico de barrido después de la extracción de la poliolefina modificada realizada como se describe en el ejemplo 1, de que la mezcla es bifásica constando de una fase continua y nódulos de poliolefina modificada cuyo diámetro es del orden de 300 nm (véase la
25 figura 3).

EJEMPLO 7 (PA11/PE-MA-Na⁺)

[0094] Después del secado previo en una estufa al vacío a 80°C, se introducen 60 g de poliamida 11 de
30 Arkema (PA 11 Rilsan®) y 40 g de polietileno de alta densidad modificado por el 0,05% en peso de anhídrido de ácido maleico parcialmente neutralizado (contraión sodio) (ionómero Priex® 33101 disponible de Addcomp Holland BV) en un mezclador interno Haake Rheomix 600 llevado a una temperatura de 210°C (20°C superior a la temperatura de fusión de la poliamida).

35 **[0095]** La mezcla es amasada entre 5 y 10 minutos hasta la estabilización del par de torsión ejercido sobre las palas del mezclador.

[0096] La mezcla polimérica obtenida es prensada a continuación en una prensa hidráulica Lescuyer a 200 bares para preparar, a partir de ella, películas de 1 mm de grosor.

40

[0097] Se llega a la conclusión, a partir de la observación al microscopio electrónico de barrido después de la extracción de la poliolefina modificada por tolueno realizada como se describe en el ejemplo 1, de que la mezcla es bifásica constando de una fase continua y nódulos de poliolefina modificada cuyo diámetro es del orden de 200 a
45 250 nm.

Tabla 1: composición de las mezclas poliméricas

Ejemplo	Poliamida		Poliolefina modificada		Sílice
	Tipo	Proporción [% en peso]	Tipo	Proporción [% en peso]	Proporción [% en peso]
1	PA11	60	POE-MAH	40	-
2	PA11	55	POE-MAH	45	-
3	PA11	50	POE-MAH	50	-
4	PA11	45	POE-MAH	55	-
5	PA11	60	PE-MAH ionómero (0,5%)	40	-
6	PA11	49,5	POE-MAH	40,5	10
7	PA11	60	PE-MAH ionómero (0,05%)	40	-

EVALUACIÓN DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS

A. Límite de elasticidad

5

[0098] Las medidas reológicas se realizaron en un reómetro con tensión impuesta, equipado con una geometría cono-plano (modelo Rheometrics Scientific SR5).

10 **[0099]** A la muestra de mezcla polimérica se le dio forma de pastilla de 1 mm de grosor y de 25 mm de diámetro. Esta muestra se sometió a una tensión instantánea que variaba entre 0 y 5.000 Pa. La evolución de la deformación es seguida con un sensor de desplazamiento. La temperatura de medida está en función del polímero que forma la matriz y es idéntica a la temperatura de mezcla (20°C por encima del pico de fusión de la poliamida).

15 **[0100]** El límite de elasticidad se determina a partir del gráfico en el que se representa la velocidad de deformación en función de la tensión. Cuando la curva forma un límite, la mezcla en fusión presenta un comportamiento de fluido con límite de elasticidad. El límite de elasticidad se determina gráficamente en la curva como la tensión límite más allá de la cual la velocidad de deformación aumenta.

20 **[0101]** Se constata que el conjunto de las mezclas de los ejemplos 1 a 7 presenta un límite de elasticidad a la temperatura considerada. Los resultados se ilustran en detalle en las figuras 4 y 5. Los valores de límite de elasticidad determinados a partir de las curvas se indican en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Límite de elasticidad de las mezclas poliméricas

Ejemplo	Límite de elasticidad [Pa]
1	50
2	200
3	200
4	700
5	400
6	2000
7	200

25 **[0102]** El aumento progresivo del límite de elasticidad observado para los ejemplos 1 a 4 de 50 Pa a 700 Pa puede explicarse por un aumento de la densidad de nódulos, dado que sus diámetros permanecen inalterados, y el refuerzo posterior de las interacciones entre nódulos y fenómenos de imbricación de cadenas, los cuales inducen a su vez una relajación de las cadenas más lenta y la aparición de una meseta de caucho.

30 **[0103]** Se constata, por otro lado, que la presencia de grupos iónicos parece tener un efecto favorable en el plano del límite de elasticidad.

35 **[0104]** Finalmente, la adición de cargas minerales tiene un efecto significativo sobre el límite de elasticidad de las mezclas de la invención, ya que permite pasar de 200 Pa para el ejemplo 2 a 2.000 Pa para el ejemplo 6.

B. Módulo elástico

40 **[0105]** El módulo complejo de cizallamiento se determinó en un reómetro con deformación impuesta RMS 800 con geometría plano-plano en un campo de frecuencia de 0,01-100 rad/s, habiéndole dado previamente a la muestra forma de una pastilla de 1 mm de grosor y de 25 mm de diámetro. Siendo la temperatura de medida idéntica a la temperatura de mezcla (20°C por encima del pico de fusión de la poliamida).

45 **[0106]** Esta técnica permite estudiar la viscoelasticidad en el ámbito lineal del polímero en estado fundido. Cualitativamente, la existencia de un límite de elasticidad se correlaciona con la observación de una meseta en las frecuencias bajas en la curva que representa el módulo elástico G' en función de la frecuencia de sollicitación. En esta zona, el material se comporta como un caucho en el que los puntos de reticulación son sustituidos por interacciones fuertes de tipo imbricaciones físicas.

50 **[0107]** Los resultados se ilustran en las figuras 6 y 7.

[0108] La figura 6 ilustra el aspecto de la curva obtenida. La mezcla del ejemplo 1 posee un módulo elástico

en las frecuencias bajas pequeño y cuya meseta no es visible, ya que está situada fuera del intervalo examinado. El aumento de la parte de poliolefina modificada en la formulación del 40% al 55% en peso conlleva un aumento progresivo del módulo elástico y la aparición de una meseta cerca de 10.000 Pa con baja frecuencia.

- 5 **[0109]** La figura 7 revela la curva obtenida para las mezclas según los ejemplos 5, 6 y 7. Se constata que el módulo elástico presenta una meseta en las frecuencias pequeñas para el conjunto de estas mezclas. Por otro lado, se observa un impacto importante de la adición de cargas a nivel del módulo elástico. En efecto, la adición de cargas permite llevar el valor del módulo elástico de la mezcla del ejemplo 6 (relación másica poliamida/poliolefina 55:45, como el ejemplo 2) al nivel de aquel del ejemplo 4 (véase la figura 6), cuya parte de poliolefina es, sin embargo, superior.

C. Fluencia

- 15 **[0110]** El comportamiento en fluencia de las mezclas poliméricas según la invención se evaluó experimentalmente de la siguiente manera.

- 20 **[0111]** Se fabricaron estructuras en sándwich con una dimensión de 90 x 50 x 2 mm con un acero de grado DP 500 de grosor 0,5 mm galvanizado, desgrasado (gardoclean® 5183) y tratado químicamente en superficie (Granodine® 1455 comercializado por la compañía Henkel diluido al 2% en agua). Los sándwiches de acero/polímero/acero se elaboraron en una prensa con ayuda de cuñas para conservar el grosor del polímero constante en torno a 0,8 mm.

- 25 **[0112]** Las condiciones durante la cataforesis se simulan a continuación sujetando el sándwich verticalmente con ayuda de un imán que retiene uno de los dos paramentos. Este sándwich se coloca a continuación durante 1 hora en una estufa cuya temperatura es de 235°C para garantizar la fusión completa del polímero. El montaje de la prueba se ilustra esquemáticamente en la figura 8.

- 30 **[0113]** La resistencia del sándwich en la prueba se evalúa mediante examen visual de las estructuras en sándwich después de la prueba. Cuando no se observa ningún deslizamiento de los paramentos para las estructuras en sándwich, se considera que la mezcla polimérica presenta la resistencia a la fluencia necesaria para una resistencia a la cataforesis.

- [0114]** El conjunto de los sándwiches evaluados resisten la prueba de fluencia.

35 D. Adherencia

- [0115]** La adhesión de las mezclas poliméricas sobre el acero se evaluó por medio de dos pruebas distintas.

40 Prueba de tracción por arrancamiento

- [0116]** En esta prueba, se evalúa la adherencia del polímero al metal por medio de una prueba de tracción por arrancamiento según la norma ISO 4624.

- 45 **[0117]** El principio consiste en medir la fuerza máxima necesaria para arrancar un bloque cilíndrico de acero tratado con Granodine® 1455 (comercializado por la compañía Henkel) pegado al sustrato de acero DP500 de ArcelorMittal de un grosor de 0,5 mm tratado también con Granodine® 1455 mediante una película de la mezcla polimérica de un grosor de 100 µm. La prueba se realiza en una máquina Instron acoplada a un ordenador que registra la fuerza ejercida en función del desplazamiento.

- 50 **[0118]** Se observa que las roturas son mixtas, es decir que la rotura tiene lugar tanto en la interfase acero/polímero (rotura adhesiva) como también en la película polimérica (rotura cohesiva).

- [0119]** Los resultados se ilustran en la figura 9. Se constata que la fuerza necesaria para arrancar el bloque es muy satisfactoria para las mezclas según los ejemplos 1 a 4.

55

Prueba de pelado

- [0120]** En esta prueba, se evalúa la adherencia del polímero al por medio de una prueba de pelado según la norma NF T 76-112.

[0121] Para realizar esta prueba, se preparan sándwiches acero/polímero/acero en prensa hidráulica Lescuyer a 200 bares controlando el grosor del polímero en torno a 0,7 mm con ayuda de cuñas. Los sándwiches obtenidos se recortan a continuación en una banda de 20 cm de largo por 2,5 cm de ancho.

5

[0122] Antes de realizar el pelado, se realizan puntos iniciales de rotura para obtener una rotura adhesiva entre el polímero y el metal. A continuación, se realiza el pelado mediante tracción vertical a lo largo de una longitud de 10 cm con una máquina de pelado Instron. También en este caso, la rotura es mixta.

10 **[0123]** Se constata que se observa una muy buena adherencia para el conjunto de las composiciones examinadas.

[0124] En conclusión, la reacción en las interfases de los grupos funcionales de la poliamida y de la poliolefina modificada en las mezclas según la invención lleva a una estructura específica que genera propiedades reológicas caracterizadas por la aparición de un límite de elasticidad.

15

[0125] Dichas mezclas poliméricas presentan las cualidades requeridas para la utilización en la fabricación de materiales compuestos de metal-polímeros, ya que son extrudibles, rígidas, presentan un comportamiento en embutición apropiado y una excelente adhesión al metal.

20

[0126] La presencia de un límite de elasticidad permite, además, garantizar la resistencia a la cataforesis incluso en estado fundido, ya que la mezcla no fluye en tanto que la tensión no supere el límite de elasticidad. El valor del límite de elasticidad puede optimizarse concretamente a nivel de la elección de la poliamida y de la proporción de la poliolefina modificada en la mezcla, pero también por adición de cargas.

25

REIVINDICACIONES

1. Mezcla polimérica bifásica que comprende:
 - (a) una poliamida que presenta un punto de fusión de, como máximo, igual a 210°C,
 - (b) una poliolefina modificada que consta de funciones carboxílicas,cuyo comportamiento reológico en estado fundido se **caracteriza por** un límite de elasticidad de al menos 50 Pa.
2. Mezcla según la reivindicación 1, que comprende del 30 al 70% en peso de poliamida.
3. Mezcla según las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende del 30 al 70% en peso de poliolefina modificada.
4. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la poliolefina modificada es un polietileno modificado.
5. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la poliolefina modificada está modificada por anhídrido de ácido maleico.
6. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la poliolefina modificada está modificada por el 0,01 al 20% en peso de un compuesto que consta de funciones carboxílicas con respecto al peso final de la poliolefina modificada.
7. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la poliamida es una poliamida 11.
8. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7, que consta de una fase continua compuesta esencialmente por poliamida y una fase dispersada o co-continua compuesta esencialmente por poliolefina.
9. Mezcla según la reivindicación 8, en la que la fase dispersada está en forma de nódulos cuyo diámetro medio es preferentemente inferior a 500 nm.
10. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende, además, del 5 al 20% en peso de cargas.
11. Procedimiento de preparación de la mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
 - (a) suministrar una cantidad apropiada de poliamida y una cantidad apropiada de poliolefina modificada que consta de funciones carboxílicas; y
 - (b) mezclar la poliamida y la poliolefina modificada a una temperatura superior al pico de fusión de la poliamida.
12. Procedimiento de fabricación de un material compuesto de metal-polímero que comprende las etapas que consisten en:
 - (i) suministro de una primera lámina de metal, opcionalmente calentada a la temperatura de fusión de la mezcla polimérica;
 - (ii) aplicación de una mezcla polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10 sobre la primera lámina de metal para formar un material compuesto de metal-polímero;
 - (iii) llegado el caso, aplicación de una segunda lámina de metal opcionalmente calentada a la temperatura de fusión del polímero, sobre la mezcla polimérica para formar un material compuesto de metal-polímero-metal; y
 - (iv) calentamiento del material compuesto hasta la fusión de la mezcla polimérica en contacto con el metal para completar la adherencia.
13. Estructuras en sándwich que constan de, entre dos láminas de metal, una película de la mezcla polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10.
14. Paramento que comprende una lámina de metal revestida de la mezcla polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10.

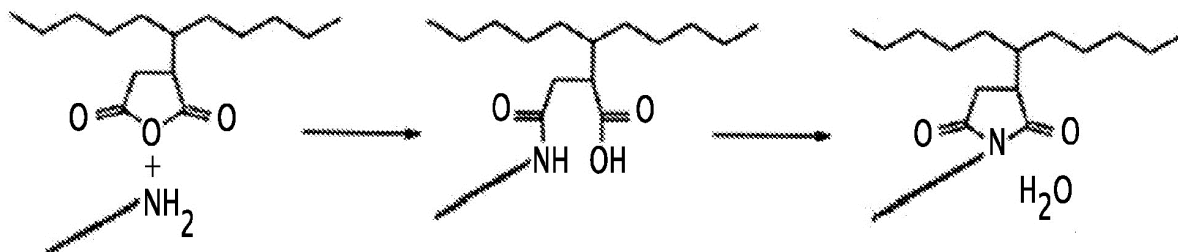


FIG.1

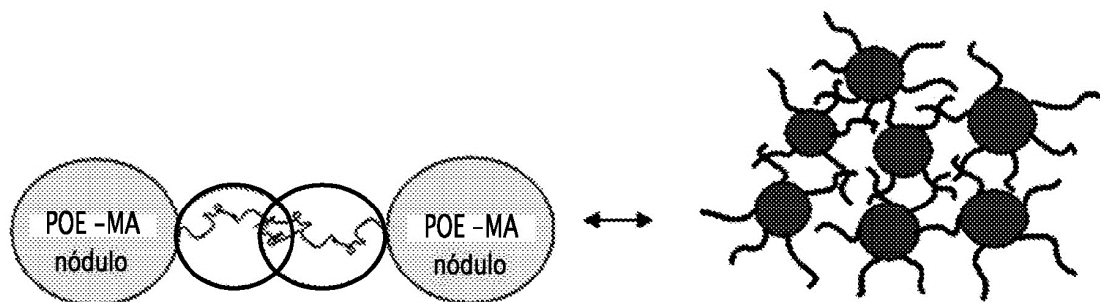
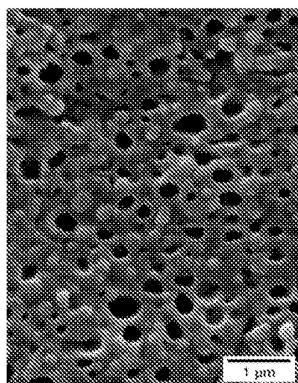
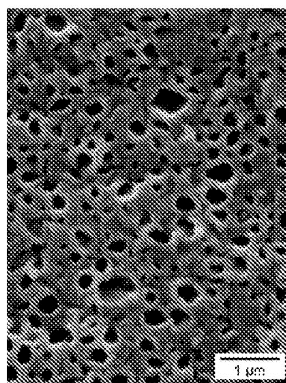


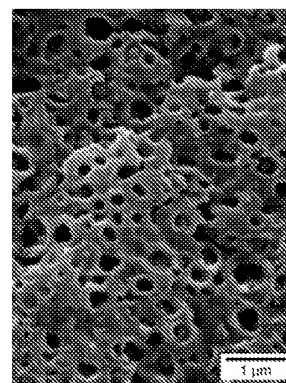
FIG.2



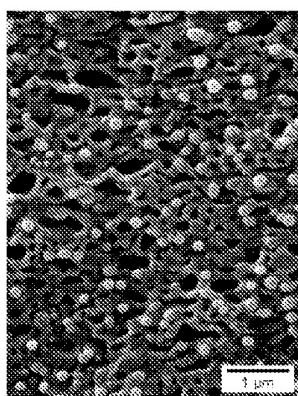
EJ. 1



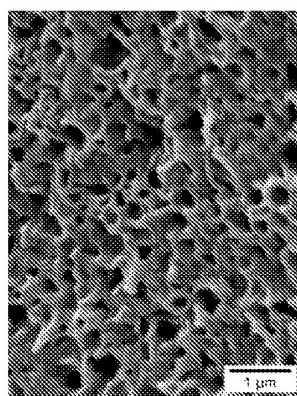
EJ. 2



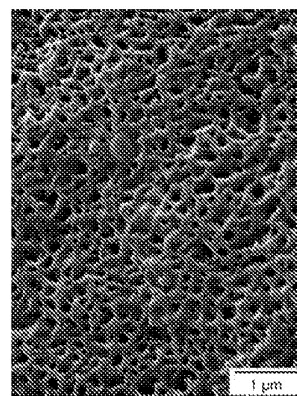
EJ. 6



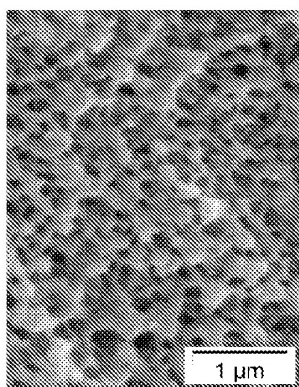
EJ. 3



EJ. 4



EJ. 5



EJ. 7

FIG.3

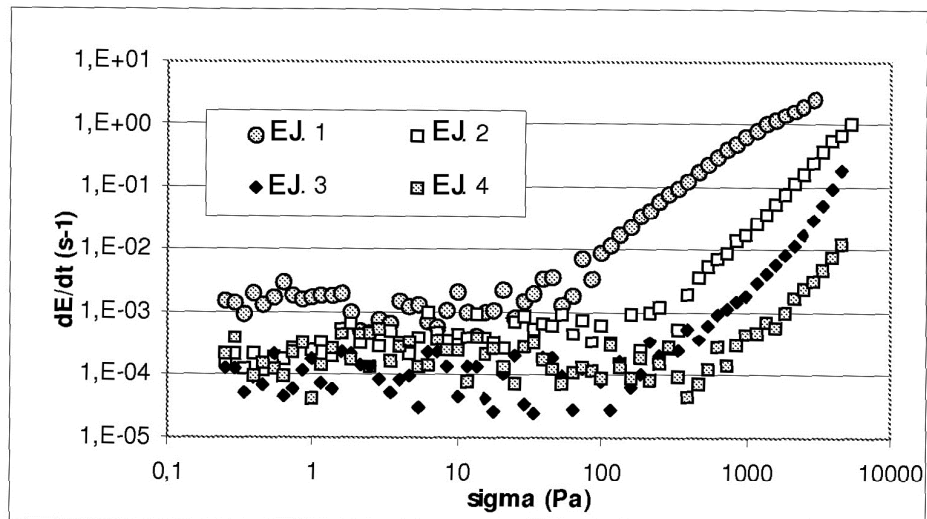


FIG.4

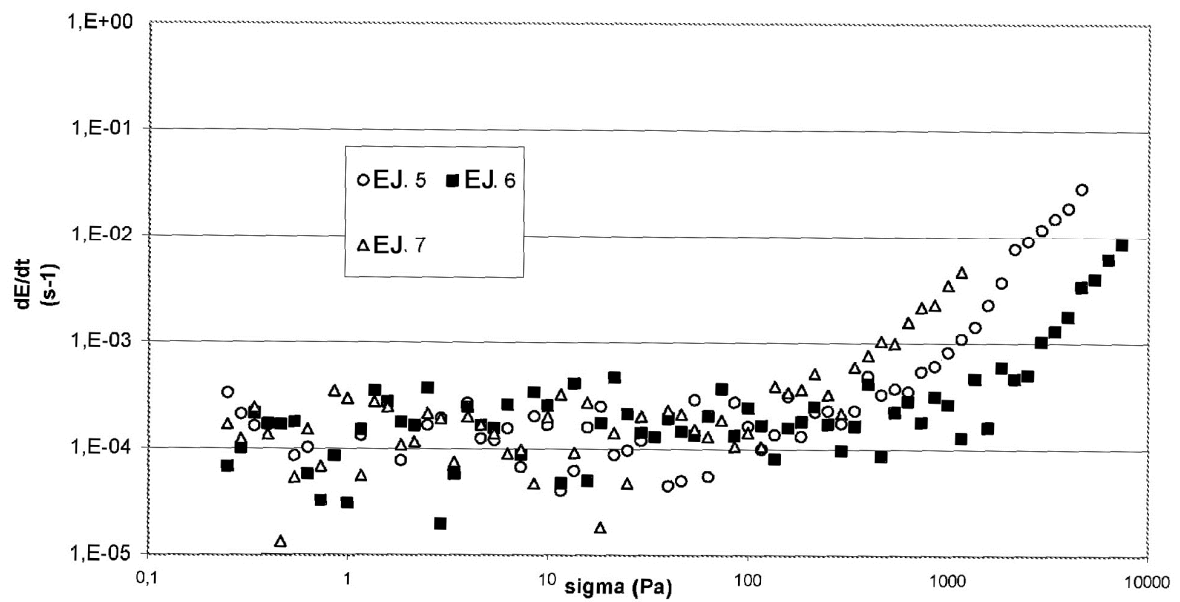


FIG.5

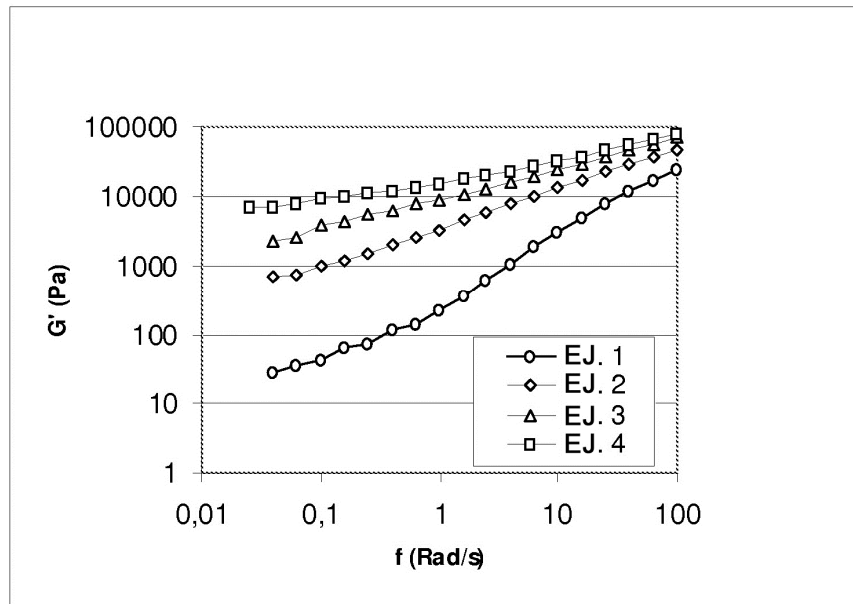


FIG. 6

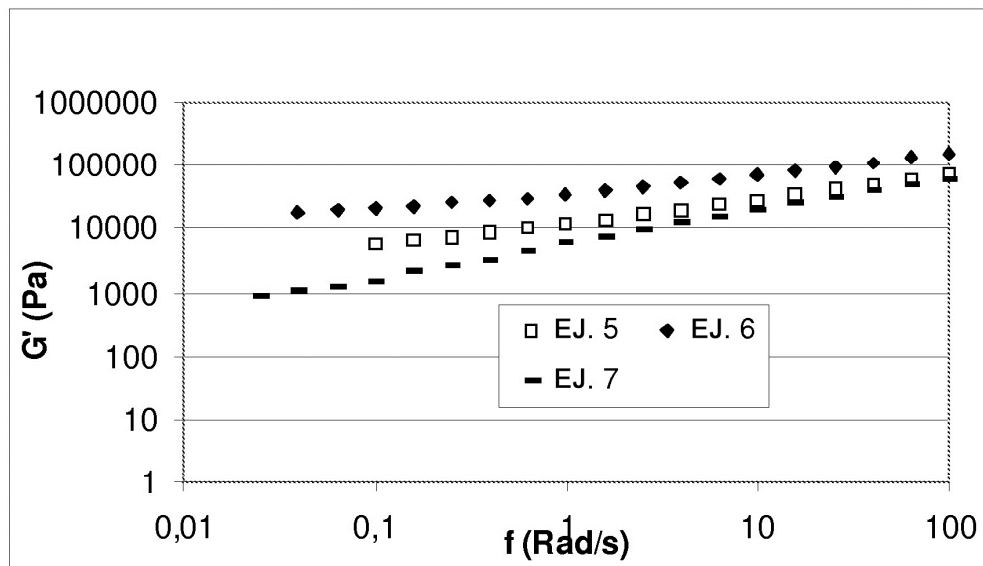


FIG. 7

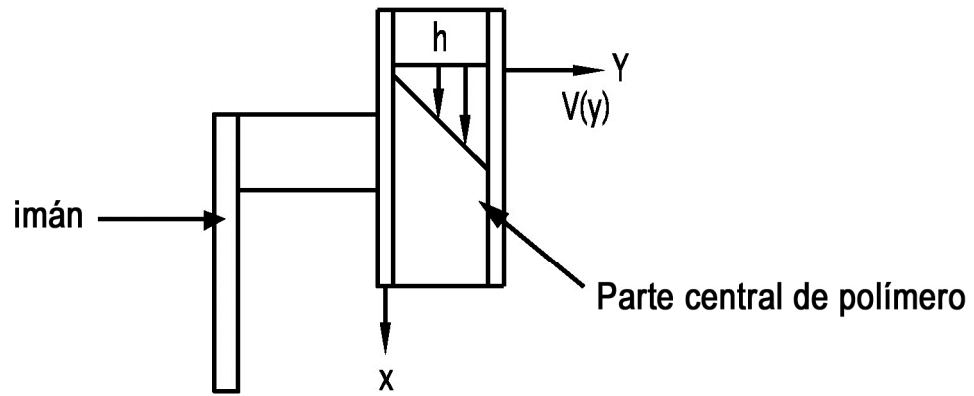


FIG.8

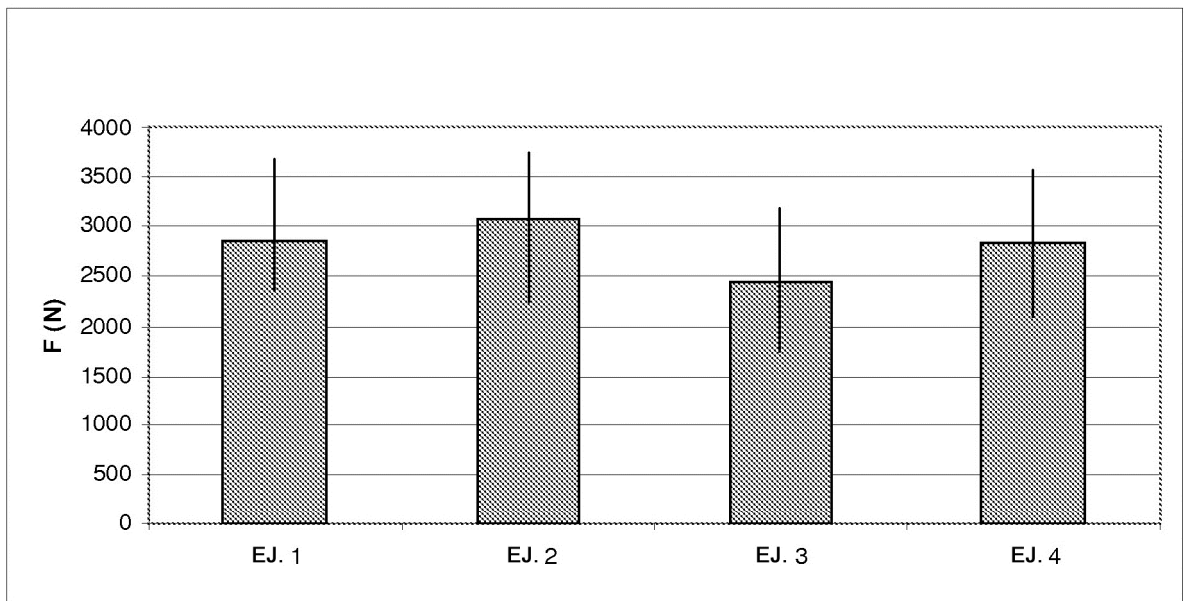


FIG.9