POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

109302

Patent dodatkowy
do patentu nr ————

Zgłoszono: 06.08.77 (P.200122)

Pierwszeństwo: 06.08.76 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.78

Opis patentowy opublikowano: 10.03.1981

Int. Cl.[2] C08L 23/16
B60R 10/02

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: ————

Uprawniony z patentu: Montedison S.p.A., Mediolan (Włochy); Stars Stampaggio Resine Speciali S.p.A., Villastellone (Turyn) (Włochy)

Mieszanina do wytwarzania zderzaka pojazdów samochodowych

1

Przedmiotem wynalazku jest mieszanina do wytwarzania zderzaka pojazdów samochodowych, posiadającego wystarczający moduł sprężystości podłużnej i wysoką odporność na kruszenie w niskiej temperaturze.

Użycie materiału polimerycznego w wytwarzaniu zderzaków do pojazdów samochodowych w miejsce konwencjonalnych materiałów metalowych posiada kilka zalet takich jak całkowita odporność na korozję spowodowaną przez czynniki atmosferyczne, lepsza zdolność pochłaniania energii podczas zderzenia przez uleganie elastycznym odkształceniom, pod warunkiem, że energia nie przekracza wytrzymałości materiału.

W nawiązaniu do tych właściwości jest bardzo ważny moduł sprężystości podłużnej materiału w stosunku do momentu bezwładności odcinka stawiającego opór.

Znany jest szczególny skład konstrukcji zderzaków, które mają powłokę i płytkę dokładnie połączone ze sobą, co pozwala na używanie materiału termoplastycznego.

Materiały termoplastyczne, jakkolwiek wykazują ujemne strony posiadanego modułu sprężystości podłużnej, który znacznie zmienia się jako funkcja temperatury i w szczególności stopień kruchości znacznie wzrasta przy obniżającej się temperaturze. W szczególności przekonano się, że przy temperaturach niższych niż —10°C stopień kruchości materiału osiąga taką wartość w konstrukcjach zderzaka w ogóle i specjalnie przy podobnym składzie konstrukcji jak zderzak powłokowo-płytkowy, który został opisany we włoskim zgłoszeniu i nie nadawał się do elastycznego pochłaniania energii uderzeniowej i w konsekwencji przedmiot łamał się.

2

Znanych jest szereg mieszanin polimerycznych o różnych zastosowaniach i właściwościach.

Znana jest z amerykańskiego opisu patentowego nr 3 964 647 mieszanina zawierająca 100 części kopolimeru kauczuku etyleno-propylenowego i 20—100 części kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego zawierającego mniej niż 10% wagowych wkopolimeryzowanego etylenu. W związku z tym, kopolimer blokowy jest obecny w wymienionej mieszaninie w ilościach sięgających od 16 do 50% mieszanki z kopolimerem kauczuku.

Mieszanina według tego patentu ma zastosowanie przy elektro-statycznym malowaniu. Przy jej przygotowywaniu nie wspomina się lepkości ani o wskaźniku płynięcia w stanie stopionym kauczuku i składnika kopolimeru blokowego, które są konieczne dla osiągnięcia wysokiej odporności na kruszenie w niskiej temperaturze. Znana jest z francuskiego opisu patentowego nr 2 011 235 mieszanina kopolimerów blokowych etyleno-propylenowych, z polietylenem jest odporna na uderzenia i przezroczysta.

Z uwagi na brak etyleno-propylenowego składnika kauczuku nie znalazła zastosowania przy pro-

dukcji zderzaków. Natomiast z opisu patentowego RFN nr 2 640 850 znana jest termoplastyczna, elastomeryczna i dająca się regenerować mieszanina polimeru zawierająca od 30 do 90% wagowych polimeru trójskładnikowego etyleno-propyleno-dwucyklopentadienowego gdzie stosunek wagowy etylenu do propylenu jest od 70/30 do 85/15 i od 70 do 10% wagowych kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego.

Z uwagi na fakt zastosowania więcej niż 70% kopolimeru blokowego i że składnik kauczukowy jest trójskładnikowy, nie była wykorzystywana przy wytwarzaniu zderzaków. Znana również z opisu patentowego RFN nr 2 433 779 mieszanina wskazuje na związek z mieszaninami polimeru trójskładnikowego etyleno-propyleno-dienów z kauczukiem, butylowym chlorowanym albo bromowanym. Mieszaniny te posiadają lepsze właściwości przylegania do powłok, i są stosowane przy wytwarzaniu artykułów wulkanizowanych.

Celem wynalazku jest opracowanie mieszaniny na bazie polimerów, która nadawać się będzie do wytwarzania zderzaków pojazdów samochodowych, wykazujących szczególnie wysoki moduł sprężystości podłużnej w szerokim zakresie temperatury i posiadające wysoką odporność na kruszenie się w niskiej temperaturze, w konsekwencji większą wytrzymałość uderzeniową. Cel ten został zrealizowany według wynalazku przez opracowanie mieszaniny do wytwarzania zderzaka pojazdów samochodowych na bazie mieszaniny termoplastycznego kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego i elastomerycznego kopolimeru etyleno-propylenowego, charakteryzującej się tym, że zawiera a) jednorodną mieszaninę składającą się z 95—80% wagowych termoplastycznego kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego zawierającego od 3 do 20% wagowych kopolimeru etylenu wykazującego wskaźnik płynięcia w stanie stopionym, mierzony przy 230°C zgodnie z normami ASTM 1238 warunek L, wynoszący od 0,2 do 1, a moduł sprężystości podłużnej przy 23°C wynoszący co najmniej 1100MN/m^2 i b) z 5 do 20% wagowych elastomerycznego kopolimeru etyleno-propylenowego, zawierającego 50 do 70% kopolimeryzatu etylenowego i mającego lepkość według Mooney'a (ML+4) w temperaturze 100°C wynoszącą od 50 do 100, oraz ewentualnie (c) obojętne, mineralne wypełniacze proszkowe.

Określenie „termoplastyczny kopolimer blokowy" oznacza produkty polimeryzacji, które otrzymano przez polimeryzację propylenu przeprowadzoną przy użyciu katalizatorów Ziegler-Natta i taką polimeryzację kontynuowano pod wpływem dodatku etylenu albo mieszaniny etylenu i propylenu. Na przykład sposoby polimeryzacji tego typu opisano w angielskim opisie patentowym Nr 915 622 i amerykańskim opisie patentowym Nr 3 629 368.

Przygotowanie mieszaniny ze składników (a) i (b) jak zdefiniowano powyżej i w ilościach podanych powyżej, polega na mieszaniu tych składników ze sobą w stanie stopionym, dodaniu dowolnego, obojętnego, mineralnego wypełniacza w proszku, następnie przez stosowanie powyżej omówionej mieszaniny jednorodnej jako materiału wtryskowego formującego zgodnie ze stosowanymi tradycyjnymi technologiami zderzak, który poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze od 130°C do 143°C w okresie czasu, który jest konieczny do uzyskania stabilizacji termicznej wytworzonego artykułu.

Mieszanie składników polimeru (a) i (b) ze sobą uzyskuje się przez stosowanie tych składników w stanie stopionym, korzystnie w obecności przeciwutleniających czynników i/albo termicznych stabilizatorów i używając tych metod i urządzeń jakie stosowano konwencjonalnie do otrzymywania poliolefinowych materiałów plastycznych takich jak, na przykład, mieszalniki śrubowe albo mieszalniki wirnikowe typu Banbury.

Ulepszenie własności materiału podczas stopniowego wtrysku formującego, w szczególności przez zmniejszenie się zjawiska kurczenia się i dowolnego wzrostu sztywności artykułów może być spowodowane dodaniem obojętnego mineralnego wypełniacza w stanie sproszkowanym do obydwu składników (a) i (b). Czynność kształtowania składa się z przygotowania jednorodnej mieszaniny do właściwego wytopu zgodnie z konwencjonalnymi technologiami stosowanymi w tego rodzaju kształtowaniu.

Uformowany produkt jest następnie poddany obróbce cieplnej (C), która składa się z przeniesieniem go do temperatury 130°C do 143°C i utrzymuje go w tej temperaturze przez okres czasu, który jest stosowany przed przeniesieniem go do stałej temperatury. Te czynności mają miejsce w piecu. Otrzymany wyrób jest następnie przekazywany do ochłodzenia do temperatury pokojowej i następnie jest gotów do stosowania go. Zderzaki będące przedmiotem tego wynalazku wykazują ciężar, grubość i budowę podobną do zderzaków z plastycznego materiału, które są znane z tym, że mają wyższą odporność na kruszenie się, uderzenia, gdyż mają wysoki moduł sprężystości podłużnej ponad szeroki zakres temperatur i szczególnie w temperaturach od —30°C do +60°C.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie lżejszego i w konsekwencji bardziej ekonomicznego zderzaka zdolnego do spełniania tej samej roli co spełniają konwencjonalne zderzaki z materiałów metalowych albo plastycznych. Podane poniżej przykłady ilustrują obecny wynalazek.

Przykład 1. Dokładnie jednorodną mieszaninę w stanie stopionym przygotowywano z następujących składników:

a) 95 części wagowych kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego, przygotowanego zgodnie z angielskim opisem patentowym nr 915 622, zawierającym 5% wagowych kopolimeru etylenu, wykazującego wskaźnik płynięcia w stanie stopionym mierzony przy 230°C zgodnie z normami ASTM(1238) warunek L, wynoszący 0,7 i moduł sprężystości podłużnej przy 23°C wynoszący 1300MN/m^2,

b) 5 części wagowych elastomerycznego kopolimeru etyleno-propylenowego, zawierającego 50% wagowych kopolimeryzatu etylenowego i mającego lepkość według Mooney'a (ML+4) w 100°C wynoszącą 90.

W przypadku homogenizacji, połączenie składników (a) i (b) następuje według znanych technologii w stanie stopionym, przy czym dodaje się 0,3 części wagowych 2,6-dwu-trzy-butylo-

-parakrezolu (BHT) jako czynnika przeciwutleniającego. Otrzymany produkt następnie granulowano i wykorzystywano do otrzymania zderzaków, w szczególności zderzaków typu opisanego we włoskim zgłoszeniu Nr 67, 688 A/76 za pomocą formowania wtryskowego. Otrzymany tak produkt wyjmowano z formy i wkładano do pieca w temperaturze 140°C na okres około 2 godzin.

Po chłodzeniu, zderzak poddawano praktycznemu czołowemu zderzeniu na samochodzie, jako test odporności, przy energii kinetycznej wyższej niż 1000 N.M., przy szybkości samochodu 5 km/h i w temperaturze —30°C. W wyniku tego testu stwierdzono, że zderzak pochłania uderzenie, bez łamania się i nie odpryskuje.

Przykład 2. Mieszaninę, korzystnie jednorodną w stanie stopionym przygotowywano z następujących składników:

(a) 85 części wagowych termoplastycznego kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego przygotowywanego zgodnie z amerykańskim opisem patentowym nr 3,629, 368, zawierającym 5% wagowych łączonego etylenu i wykazującego wskaźnik płynięcia w stanie stopionym, mierzony w 230°C zgodnie z normami AST 1238 warunek L, wynoszący 1, i moduł sprężystości podłużnej przy 23°C wynoszący 1200 MN/m^2,

(b) 15 części wagowych elastomerycznego kopolimeru etyleno-propylenowego, zawierającego 70% wagowych łączonego etylenu i mającego lepkość według Mooney'a (ML 1+4) w 100°C równą 80.

Podczas homogenizacji mieszaniny w stanie stopionym dodano 0,3 części wagowych BHT. Następnie wytworzono podobne modele zderzaków jak w przykładzie 1, w szczególności zderzaki — które po 2 godzinach utrzymywania w temperaturze 140°C poddano praktycznemu testowi odporności na zderzenie w warunkach takich, jak opisano w przykładzie 1; zderzaki te pochłaniały uderzenie bez łamania się i nie odpryskiwały.

Zastrzeżenie patentowe

Mieszanina do wytwarzania zderzaka pojazdów samochodowych na bazie mieszaniny termoplastycznego kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego i elastomerycznego kopolimeru etyleno-propylenowego, **znamienna tym,** że zawiera jednorodną mieszaninę składającą się z 95—80% wagowych termoplastycznego kopolimeru blokowego etyleno-propylenowego zawierającego od 3 do 20% wagowych kopolimeru etylenu wykazującego wskaźnik płynięcia w stanie stopionym, mierzony przy 230°C zgodnie z normami ASTM 1238 warunek L, wynoszący od 0,2 do 1, a moduł sprężystości podłużnej przy 23°C wynoszący co najmniej 1100 MN/m^2 i z 5 do 20% wagowych elastomerycznego kopolimeru etylenowego i mającego lepkość według Mooney'a (ML+4) w temperaturze 100°C wynoszącą od 50 do 100, oraz ewentualnie obojętne, mineralne wypełniacze proszkowe.