



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216689

(11)

(12)

(51) Int. Cl.³
C 03 K 5/23

(22) Přihlášeno 28 11 79
(21) (PV 8195-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 12 78
(4820C/78) Velká Británie

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72)
Autor vynálezu BOUCHER DAVID GEORGE, WOMBOURNE (Velká Británie)

(73)
Majitel patentu LUCAS INDUSTRIES LIMITED, BIRMINGHAM (Velká Británie)

(54) Způsob výroby pokoveného tvářeného předmětu, zejména reflektoru pro světlomet motorového vozidla

1

2

Vynález se týká způsobu výroby pokoveného tvářeného předmětu, zejména reflektoru pro světlomet motorového vozidla. Podstata řešení spočívá v tom, že působením tepla a tlaku se vytvaruje předmět z termoplastní tvářecí směsi na bázi nenasyčené polyesterové pryskyřice, obsahující jako iniciátor vytvrzení azosloučeninu schopnou tvorby volných radikálů při tvářecí teplotě, a to v množství 0,01 až 0,5 celkové hmotnosti tvářecí směsi, načež se vytvarovaný předmět pokoví.

Vynález se týká způsobu výroby pokoveného tvářeného předmětu, zejména reflektoru pro světločet motorového vozidla.

Je známo, například z britského pat. spisu č. 1 421 752, vyrábět pokovené tvářené výrobky z nenasyčené polyesterové pryskyřice na základě termosetních tvářecích směsí a tímto způsobem je možné získat tvrdé netavitelné předměty přesně řízeného tvaru.

Bylo však zjištěno, že když se výsledné pokovené předměty použijí v prostředích, kde jsou relativně vysoké teploty (vyšší než 120 °C, jako je tomu u automobilových světlometů a mlhovek, těkavé organické sloučeniny přítomné ve tvářecích směsích se uvolňují z předmětů. Tyto organické sloučeniny pak kondenzují na chladnějších oblastech pokovených povrchů předmětů, čímž se vytváří zamlžení, které v případě svítelného reflektoru je zvláště škodlivé pro výkon tohoto reflektoru.

Jako výsledek zkoušek bylo nyní zjištěno, že jednou z příčin zamlžení zjišťovaného v pokovených tvářených výrobcích z obvyklých nenasyčených polyesterových pryskyřic na základě termosetních tvářecích směsí, je přítomnost organické peroxysloučeniny k iniciaci vytvrzení směsi.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny u způsobu výroby pokoveného tvářeného předmětu, zejména reflektoru pro světločet motorového vozidla, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že působením tepla a tlaku se vytváří předmět z termosetní tvářecí směsi na bázi nenasyčené polyesterové pryskyřice, obsahující jako iniciátor vytvrzení azosloučeninu schopnou tvorby volných radikálů při tvářecí teplotě, vybranou ze skupiny zahrnující 2,2'-azobisisobutyronitril, 2-terc.butylazo-2-kyan-4-methoxymethylpentan, 2-terc.butylazo-2-kyanpropan, 2-terc.butylazo-2-kyanbutan, 1-terc.amylazo-1-kyancyklohexan, 2-terc.butylazo-1-kyancyklohexan, 2-terc.butylazo-2,4-dimethoxy-4-methylpentan, a to v množství 0,01 až 0,5 % celkové hmotnosti tvářecí směsi, načež se vytvářovaný předmět pokoví.

Je výhodné, kdy se tvářením provádí při teplotě 120 až 160 °C a tlaku 1715 až 6860 kPa.

Tváření je též možno provést injekčním vstříkáváním.

Pokovení se s výhodou provádí vakuově.

Tvářené předměty vyrobené způsobem podle tohoto vynálezu při použití azo vytvrzovacího iniciátoru a po povlečení základním lakem a následném vakuovém pokovení vykazují, jak bylo zjištěno, překvapivě nízkou emisi škodlivých těkavých látek, když se podrobí působení provozních teplot 150 až 180 °C. Způsobem kontrastu za použití obvyklého peroxidového iniciátoru tvrzení bylo zjištěno, že kondenzace těkavých organických látek vyvolává zamlžení pokoveného povrchu, když jsou místní teploty ve tvářeném předmětu vyšší než 120 °C.

Tvářecí směs použitá v tomto vynálezu

obsahuje nenasyčený polyester dispergovaný v kopolymerovatelném nenasyčeném vinylmonomeru a v přítomnosti iniciátoru schopného vytvořit volné radikály, může být zpracována na tvrdé netavitelné tvarované předměty působením tepla a tlaku. Příkladem těchto směsí jsou fóliové tvářecí směsi a výhodněji těstovité tvářecí směsi.

Nenasycené polyesteru použité v tvářecích směsích, které jsou využívány v předloženém vynálezu, mají výhodně vysokou tuhost za tepla při vytvrzování a vysoký podíl maleinového nebo kumarového nenasyčení. Tak jedním případem výhodného polyesteru je polypropylenglykolmaleát. Jiné polyesteru zahrnují ty, ve kterých maleinové nebo fumarové zbytky byly zčásti nahrazeny orto-ftalovými, iso-ftalovými nebo uhlíkovými zbytky nebo zbytky chlorkyselin, například tetrachlor-ftalovými nebo chlrendovými zbytky. Navíc je možné použít nenasyčené polyesteru obsahující vysoký podíl maleinových a fumarových zbytků a Bisfenol A adukty ethylenoxidu nebo propylenoxidu.

Kopolymerovatelným monomerem je výhodně kapalný monomer, který má ethylenické nenasyčení, jako je styren, vinyltoluen a dialyl-ftalát, ačkoli se také mohou použít tuhé kopolymerovatelné monomery, jako je trialkylcyanurát. Kopolymerovatelný monomer se normálně používá v množství mezi 10 až 60 % hmot. nebo výhodněji v množství mezi 20 až 50 hmot. % z celkového hmotnostního množství nenasyčeného polyesteru a kopolymerovatelného monomeru. Nenasyčený polyester a kopolymerovatelný monomer výhodně zabírá 20 až 35 hmot. % celé tvářecí směsi.

Tvářecí směs podle vynálezu obsahuje azosloučeninu schopnou tvořit volné radikály při tvářecí teplotě a působit jako iniciační prostředek polymerace a zesílení polyesteru a kopolymerovatelného monomeru. Příklady vhodné azosloučeniny jsou:

2,2'-azobisisobutyronitril,
2-terc.butylazo-2-kyan-4-methoxy-4-methylpentan,
2-terc.butylazo-2-kyanpropan,
2-terc.butylazo-2-kyanbutan,
1-terc.amylazo-1-kyancyklohexan,
2-terc.butylazo-1-kyancyklohexan,
2-terc.butylazo-2,4-dimethoxy-4-methylpentan.

Azosloučenina je přítomna v množství mezi 0,01 až 0,5 % hmot. z celkové hmotnosti tvářecí směsi.

Tvářecí směs může také obsahovat vláknité vyztužující plnivo, jako jsou skleněná vlákna, která jsou výhodně povrchově upravena ke zvýšení jejich adheze, a syntetická vlákna a polyvinylalkohol. Výše vláknitého vyztužení, které se použije, závisí na požadované pevnosti při konečném tvářením, ale obecně je mezi 10 až 35 hmot. % celkové

tvářecí směsi. Vláknité vyztužení může být ve formě rohože nebo tkaniny nebo ve formě vláken, která byla rozemleta nebo rozdrcena.

Anorganická plniva mohou být přítomna ve tvářecí směsi v množství až do 80 % hmot. nebo výhodněji až do 65 % hmot. z celkové tvářecí směsi. Vhodná anorganická plniva zahrnují přírodní oxid hlinitý, uhličitán vápenatý, dolomit, silikáty a jejich směsi. Dále mohou být přítomna aktivní plniva, jako jsou modifikátory viskosity (například oxid vápenatý a oxid hořečnatý a hydroxidy těchto prvků) a samozhášecí prostředky (například oxid antimonitý).

Výhodně je část anorganického plniva nahrazena modifikátorem pro řízení tvářecího smrštění. Vhodné modifikátory zahrnují termoplastické polymery, jako je polyvinylchlorid, polyethylen, polystyren, polyakrylát a polymethakrylát. Tyto modifikátory mohou být přidány v množstvích až 15 hmot. proc. z celkového množství, čímž se získá tzv. „nízkosmrštitivá“ směs.

V jiném případě může modifikátor obsahovat kombinaci termoplastického polymeru jako je polyvinylchlorid, polyethylen a polystyren a nasyceného kapalného polyesteru, jako polypropylenadipát nebo sebakát. S takovýmto kombinovaným modifikačním systémem je možné získat nulovou smrštitivost při tváření nebo dokonce zjevnou expanzi a tudíž jsou takovéto směsi známe jako „nesmrštitivá“ směsi. U těchto kombinovaných modifikačních systémů nasycený kapalný polyester obvykle obsahuje mezi 1 až 20 hmot. % nebo výhodněji 3 až 10 hmot. proc. z celkové tvářecí směsi, zatímco termoplastický polymer je obsažen v množství 5 až 45 hmot. % nebo výhodněji 20 až 30 hmot. % nasyceného kapalného polyesteru.

Tvářecí směs také zahrnuje přijatelný uvolňovací prostředek při tváření, jako je stearat zinečnatý nebo alkylfosfát neutralizovaný ethanolaminem. Výhodné množství přísadky uvolňovacího prostředku při tváření je 0,2 až 2 hmot. % celkového množství tvářecí směsi.

Výroba tvářených předmětů se provádí v přízpusobených kovových formách za použití tvářecího tlaku mezi 1715 kPa až 6860 kPa a tvářecí teplotě 120 až 160 °C. V jiném případě, když je tvářecí směs ve formě těstovité tvářecí směsi, může se k výrobě požadovaných předmětů použít injekčního vstřikování.

Po tváření se výrobky výhodně omyjí vhodným rozpouštědlem a pak se povlečou na povrchu, který má být pokoven, termoplastním základním lakem, načež se tento povrch pokoví, výhodně vakuovým pokovovacím postupem. Výhodně je použitým kovem hliník, zejména, když se požaduje vyrobit reflektor pro světlomety motorových vozidel nebo pro mlhovky.

Podrobněji bude nyní vynález popsán s odkazem na následující příklady provedení.

Příklad 1

Byla vyrobena tvářecí směs o následujícím složení v hmotnostních dílech:

Polyesterová pryskyřice, 60% roztok ve styrenu z polyesteru	
a 1 mol maleinanhydridu	21,0
Polystyrenové kuličky	0,75
Polypropylenadipát	3,0
Azobisisobutyronitril	0,15
Alkylfosfát neutralizovaný ethanolaminem	0,75
Jemně rozptýlená křída	55,35
Oxid antimonu	4,0
6,4 mm sekaná stříž ze skleněných vláken	15,0

Výše uvedené složky byly smíchány v mísiči s lopatkou tvaru Z až do vytvoření homogenní tvářecí směsi, která pak byla použita k vytvoření svítelnového reflektoru o průměru 152,4 mm za pomoci 300 tunového horizontálního injekčního tvářecího stroje se svěrným šroubem. Použitý vstřikovací tlak byl 47,1 MPa, udržovací tlak byl 23,6 MPa a tvářecí teplota byla 150 °C. Reflektory byly ponechány vytvrdit ve formě po dobu 60 sekund.

Výše popsání tvářecí operace byla opakována při výrobě 10 reflektorových těles, která byla po odstranění z formy ponořena do xylénového rozpouštědla a pak opatřena třemi povlaky základního laku. Každý povlak laku byl vytvořen ponořením reflektoru do laku a pak vysušením povlaku laku při zvýšené teplotě před jakýmkoli následujícím znovuponořením. Po nalakování byla tělesa reflektoru vakuově pohlinikována. Výsledné reflektory byly pak sestaveny do svítelnových celků osazením každého reflektoru skleněnou čočkou a 55 W, 12 V žárovkou.

Svítelnové celky pak byly v provozu po dobu 48 hodin, během kteréžto doby se vytvořily v celcích teploty převyšující 120 °Celsia. Nakonec zkušební periody byly celky rozebrány a byl stanoven stupeň maskování odrazivého povlaku kondenzovanými látkami ve stupních 1,0 (což značí žádné maskování odrazivého povlaku) až 7,0 (což označuje úplné maskování odrazivého povlaku). Výsledky pak byly zprůměrovány pro 10 reflektorů a byla získána střední hodnota 2,4.

Srovnávací příklad 1

Byl opakován způsob jako ve výše uvedeném příkladu, ale s tím rozdílem, že azobisisobutyronitrilový iniciátor vytvrzení ve tvářecí směsi byl nahrazen 0,5 hmot. díly kapryloyl peroxidového iniciátoru. Navíc bylo množství jemně rozptýlené křídly ve tvářecí směsi sníženo na 55 hmot. % vzhledem k množství přítomného iniciátoru. Když byl pak opakován test pro zkoušku masko-

vání na 10 reflektorech vyrobených z této tvářecí směsi, byla získána hodnota 3,8 pro výskyt maskování. Je tedy použití tvářecí směsi obsahující peroxidový iniciátor vytvrzování ve vyrobeném svítelnovém reflektoru citlivější na zamlžování než v případě reflektoru vyrobeného podle příkladu 1, kde byl použit iniciátor vytvrzování sestávající z azosloučeniny.

Příklad 2

Byl opakován postup jako v příkladu 1 s tím, že tvářecí směs obsahovala následující složky v hmotnostních dílech:

Polyesterová pryskyřice	24,75
Azobisisobutyronitril	0,15
Alkylfosfát neutralizovaný ethanolaminem	0,75
Jemně rozptýlená křída	55,35
Oxid antimonitý	4,0

6,4 mm sekaná stříž ze skleněných vláken 15,0

Když se svítelnové reflektory podrobily zkoušce z příkladu 1, bylo zjištěno střední maskování u 10 reflektorů o hodnotě 1,2.

Srovnávací příklad 2

Byl opakován postup z příkladu 2, ale s touto změnou, že iniciátor vytvrzení byl obsažen ve tvářecí směsi v množství 0,5 hmot. dílů a byl použit kaprybíl peroxid a obsah jemně rozptýlené křídly byl snížen na 55 hmot. dílů vzhledem k zvýšené hmotnosti iniciátoru vytvrzení. Střední výskyt maskování u 10 svítelnových reflektorů vyrobených z této směsi byl 3,0, což znovu ukázalo zvýšené maskování při použití peroxy-sloučeniny místo azosloučeniny jako iniciátoru vytvrzení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby pokoveného tvářecího předmětu, zejména reflektoru pro světlo motorového vozidla, vyznačený tím, že působením tepla a tlaku se vytvaruje předmět z termosetní tvářecí směsi na bázi nenasyčené polyesterové pryskyřice, obsahující jako iniciátor vytvrzení azosloučeninu schopnou tvorby volných radikálů při tvářecí teplotě, vybranou ze skupiny zahrnující 2,2'-azobisisobutyronitril, 2-terc.butylazo-2-kyan-4-methoxymethylpentan, 2-terc.butylazo-2-kyanpropan, 2-terc.butylazo-2-kyanbutan, 1-terc.amylazo-1-kyancyklohexan 2-

-terc.butylazo-1-kyancyklohexan, 2-terc.butylazo-2,4-dimethoxy-4-methylpentan, a to v množství 0,01 až 0,5 % celkové hmotnosti tvářecí směsi, načež se vytvarovaný předmět pokoví.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že tvářecí se provádí při teplotě 120 až 180° Celsia a tlaku 1715 až 6860 kPa.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že tvářecí se provádí injekčním vstřikováním.

4. Způsob podle bodů 1, 2 nebo 3 vyznačený tím, že pokovení se provádí vakuově.