

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 226

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.05.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.05.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/155554**

(33) Země priority: **JP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.05.2003**
(Věstník č. 5/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/JP02/04936**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/094933**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 53/00

(71) Přihlašovatel:

MITSUI CHEMICALS, INC, Tokyo, JP;

(72) Původce:

Sugimoto Yoshio, Ichihara-shi, JP;

Doi Kazuhiro, Toyota-shi, JP;

Akagawa Tomohiko, Izumiotsu-shi, JP;

Inoue Kaoru, Toyota-shi, JP;

Miyake Yuichi, Toyota-shi, JP;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Pryskyřicová kompozice pro vnější aplikace v
automobilovém průmyslu**

(57) Anotace:

Pryskyřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu obsahuje od 50 do 70 % hmotn. krystalického propylenethylenového blokového kopolymeru, od 18 do 25 % hmotn. elastomerního polymeru a od 15 do 25 % hmotn. anorganického plnidla, kde elastomerní polymer je směs kopolymerního kaučuku vyrobeného z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, ethylen- α -olefinového nekonjugovaného polyenového statistického kopolymeru a hydrogenovaného styren-konjugovaného dienového blokového kopolymeru. Tato pryskyřicová kompozice vykazuje vynikající zpracovatelnost a dobrou rovnováhu fyzikálních vlastností včetně pevnosti v ohybu, odolnosti proti nárazu, tvrdosti a teploty křehnutí.

Pryskyřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu

Oblast techniky

Předložený vynález se týká pryskyřicové kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu, která obsahuje propylen-ethylenový blokový kopolymer, specifický elastomerní polymer a anorganické plnidlo. Obzvláště se předložený vynález týká pryskyřicové kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu, která umožňuje výrobu odlitků, které jsou méně náchylné vytvoření zvlněného povrchu a švu při odlévání.

Dosavadní stav techniky

Polypropylen je používán v širokém rozsahu v průmyslu jako materiál pro odlitky pro běžné denní potřeby, různé zboží, kuchyňské nádobí, obalové fólie, automobilové díly, díly strojů, části elektrických a elektronických zařízení a podobně. Polypropylen se používá po smísení s různými aditivami, která doplňují jeho vlastnosti způsobem, který je požadován od připravovaných odlitků. Například polypropylenové kompozice obsahující elastomery, talek a podobně se používají pro aplikace, ve kterých se vyžaduje vysoká mechanická pevnost, jako jsou díly pro použití v automobilovém průmyslu.

Na rozdíl od polypropylenových kompozic, které jsou nyní dostupné, jejichž fyzikální vlastnosti jsou zlepšeny přidáním elastomeru, talku a podobně, existuje v průmyslu dychtivá potřeba zavedení takových pryskyřic, které by daly kromě vyšší pevnosti a vysoké odolnosti proti nárazu také nízký lesk a vysokou tekutost a které umožňují vyloučit proces povrchové úpravy poskytnutím výrobků bez zjevně zvlněného povrchu a švu při odlévání. Použití dílů bez dodatečné povrchové úpravy je výhodné z hlediska zjednodušení výrobního procesu automobilových dílů.

V současné době obvyklé pryskyřicové kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu, jako jsou nárazníky, jsou pružné a mají nízkou tekutost v důsledku požadované vysoké odolnosti proti nárazu. Zatímco průmysl vyžaduje vývoj větších a/nebo tenčích odlitků, je dnes obtížné uspokojit tyto požadavky použitím pryskyřicových kompozic obsahujících obvyklé složky.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká pryskyřicových kompozic pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu, které mají dobrou tekutost při zpracování a dobře vyvážené fyzikální vlastnosti včetně ohebnosti, odolnosti proti nárazu, tvrdosti a teploty křehnutí a navíc u nich nedochází k tvorbě zjevného zvlněného povrchu a švu při odlévání.

Předložený vynález se konkrétně týká pryskyřicové kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu, která obsahuje

(A) od 50 do 70% hmotn. krystalického propylen-ethylenového blokového kopolymeru (A-1) samotného nebo v polypropylenové směsi, obsahující kopolymer A-1 a krystalický propylenový homopolymer (A-2) o hmotnosti rovné nebo menší hmotnosti kopolymeru A-1, kde uvedený kopolymer A-1 a polypropylenová směs jsou spolu označovány jako "složka A",

(B) od 18 do 25% hmotn. elastomerního polymeru, který může být označován jako "složka B", a

(C) od 15 do 25% hmotn. anorganického plnidla, které může být označováno jako "složka C",

příčemž krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) je obsažen v propylenovém homopolymerním segmentu a propylen-ethylenovém statistickém kopolymerním segmentu a má index toku taveniny od 70 do 130 g/10 minut, jak bylo určeno podle normy ASTM D-1238 za teploty 230 °C a pod zátěží 2160 g,

příčemž krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) má isotaktický pentad poměr (mmmm poměr) propylenového homopolymerního segmentu 97% nebo více, určeno pomocí ^{13}C -NMR a kromě toho množství propylen-ethylenového statistického kopolymerního segmentu je od 5 do 20% hmotn.,

příčemž krystalický propylenový homopolymer (A-2) má isotaktický pentad poměr (mmmm poměr) 97% nebo více, určeno pomocí ^{13}C -NMR a má také index toku taveniny od 100 do 300 g/10 minut (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g),

příčemž elastomerní polymer (B) sestává z

(B-1) kopolymerního kaučuku, vytvořeného kopolymerací ethylenu s α -olefinem, který má 6 nebo více atomů uhlíku, který má index toku taveniny od 0,5 do 10 g/10 minut (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g) a může být označován jako "složka B-1",

(B-2) ethylen- α -olefin-nekonjugovaného polyenového statistického kopolymeru, který má index toku taveniny 1 g/10 minut nebo méně (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g), a který může být označován jako "složka B-2", a

(B-3) hydrogenovaného blokového kopolymeru, který může být označován jako "složka B-3",

příčemž uvedený hydrogenovaný blokový kopolymer (B-3) je hydrogenační produkt nebo adukt blokového kopolymeru následujícího obecného vzorce (1) nebo (2),

X-Y.....(1)

X(-Y-X)_n(2)

kde X je polymerní blok monovinylovou skupinou substituované aromatické uhlovodíkové sloučeniny, Y je polymerní blok konjugované dienové sloučeniny a n je celé číslo od 1 do 5,

příčemž hydrogenační poměr podílu Y je 90 molů nebo více, obsah podílu X je od 10 do 25% hmotn. a index toku taveniny hydrogenovaného blokového kopolymeru (B-3) je 15 g/10 minut nebo méně (ASTM D-1238, 190 °C a zátěž 2160 g).

Je žádoucí, aby krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) obsahoval ethylenové jednotky v množství od 1 do 10% hmotn.

Je výhodné aby elastomerní polymer (B) obsahoval v 100% hmotn. pryskyřicové kompozice složky v následujících poměrech

(B-1) od 10 do 20% hmotn. kopolymerního kaučuku tvořeného ethylenem a α -olefinem, který má 6 nebo více atomů uhlíku,

(B-2) od 1 do 5% hmotn. ethylen- α -olefin-nekonjugovaného polyenového statistického kopolymeru a

(B-3) od 1 do 10% hmotn. hydrogenovaného blokového kopolymeru.

Výhodný kopolymerní kaučuk (B-1), vytvořený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, je kaučuková

látku vytvořenou kopolymerací ethylenem s α -olefinem, který má 6 nebo více atomů uhlíku, použitím katalyzátoru s jedním aktivním místem. Kopolymerační poměr α -olefinových jednotek v kopolymeru kaučuku (B-1) je výhodně v rozmezí od 10 do 50% hmotn. Ethylen-1-oktenový kopolymer může být uveden jako výhodný příklad kopolymerního kaučuku (B-1).

Výhodný typ ethylen- α -olefin-nekonjugovaného polyenového statistického kopolymeru (B-2) je ethylen-propylen-dienový terpolymer nebo ethylen-1-buten-dienový terpolymer.

Výhodné hydrogenované blokové kopolymery (B-3) jsou styren-ethylen-buten-styrenový blokový kopolymer, styren-ethylen-propylen-styrenový blokový kopolymer nebo styren-ethylen-propylenový blokový kopolymer.

Talek je výhodný jako anorganické plnidlo (C), přičemž obzvláště výhodný je talek, který má střední velikost částic od 2 do 6 μm , určeno laserovým testem rozptylu světla.

Výhodná pryskyřicová kompozice je taková, která má index toku taveniny 30 g/10 minut nebo více (ASTMD-1238, 230 °C a zátěž 2160 g), pevnost v ohybu 1900 MPa nebo více, určeno podle normy ASTM D-790 a teplotu křehnutí -20 °C nebo nižší, určeno podle normy ASTM D-746. Z takové pryskyřicové kompozice mohou být vyráběny odlitky, které takřka nevykazují pozorovatelný zvlněný povrch nebo šev při odlévání.

Popis výhodných provedení

V další části bude uveden detailní popis pryskyřicových kompozic pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle předloženého vynálezu spolu s jejich složkami.

Složka A

Jako složka (A) podle předloženého vynálezu se používá krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) samotný nebo ve formě polypropylenové směsi obsahující krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) a krystalický propylenový homopolymer (A-2) o hmotnosti rovné nebo menší než je hmotnosti kopolymeru A-1.

Krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) obsahuje polypropylenový homopolymerní segment a propylen-ethylenový statistický kopolymerní segment.

Typ krystalického propylen-ethylenového blokového kopolymeru (A-1), který se používá, je takový, který obsahuje propylen-ethylenový statistický kopolymerní segment v množství od 5 do 20% hmotn. a výhodně od 8 do 13% hmotn. a naopak obsahuje propylenový homopolymerní segment v množství od 80 do 95% hmotn. a výhodně od 87 do 92% hmotn. Proto propylen-ethylenový statistický kopolymerní segment a propylenový homopolymerní segment mají dohromady 100% hmotn.

Množství propylen-ethylenového statistického kopolymerového segmentu obsaženého v krystalickém propylen-ethylenovém blokovém kopolymeru (A-1) může být určeno na základě skutečného množství rozpustné části blokového kopolymerního vzorku v p-xylenovém rozpouštědle, které je izolováno za teploty okolí a zjištěno kvantitativní analýzou. Následuje příklad použitelné analytické procedury. 5 g vzorek blokového kopolymeru se důkladně rozpustí ve vroucím p-xylenu a po ochlazení výsledného roztoku na teplotu 20 °C a ponechání v klidu celý den a přes noc se nerozpustné složky separují filtrací a poté se do filtrátu přidá 1500 ml methanolu a výsledná tekutina se míchá a tím se separují v p-xylenu rozpustné složky jako usazeniny, které se potom odfiltrují a suší na pevnou látku, která se nakonec zváží. Takto mohou být určeny složky rozpustné v p-xylenu.

Propylenový homopolymerní segment obsažený v krystalickém propylen-ethylenovém blokovém kopolymeru (A-1) má isotaktický pentad poměr (mmmm poměr) 97% nebo více a výhodně 97,5% nebo více, určeno nukleární magnetickou resonanční spektroskopií pomocí uhlíku 13 (^{13}C -NMR).

Isotaktický pentad poměr (mmmm poměr), jak se používá v předloženém vynálezu, indikuje poměr isotaktického řetězce v krystalickém polypropylenovém molekulárním řetězci v pentad jednotkách, určeno pomocí ^{13}C -NMR. Jedná se konkrétně o hodnotu vypočtenou jako poměr [absorpční špičky ^{13}C -NMR spektra propylenové monomerní jednotky nacházející se v centru meso-vazby, ve kterém je pět propylenových

monomerních jednotek vázáno za sebou] k množství [všech absorpčních špiček uhlíku v methylové skupině].

Je žádoucí, aby používaný krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) obsahoval ethylenové jednotky v množství výhodně od 1 do 10% hmotn. a výhodněji od 3 do 8% hmotn.

Obsah ethylenových jednotek může být určen pomocí vystavení lisovaných iontově odlévaných fólií, připravených z krystalického propylen-ethylenového blokového kopolymeru (A-1), infračervené absorpční spektroskopii. To znamená, že se určí absorbce na 1155 cm^{-1} pro methylovou skupinu a absorbce methylenové skupiny, s odvoláním na Gardnerovy kalibrační křivky (I. J. Gardner a kol. , Rubber Chem. and Tech., 44, 1015, 1971).

Jako krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) se používá takový kopolymer, který má index toku taveniny (MFR) od 70 do 130 g/10 minut a výhodně od 80 do 120 g/10 minut podle normy ASTM D-1238 při teplotě $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ a se zátěží 2160 g. V případě, že se používá blokový kopolymer, který má hodnotu MFR menší než je uvedené rozmezí, odlitky vyrobené z výsledné pryskyřicové kompozice mají tendenci k výskytu zvlněného povrchu a švu při odlévání na povrchu a jejich smrštění při zahřívání se zvyšuje a proto není žádoucí používat takové blokové kopolyмеры. Krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) může být používán samotný nebo v kombinaci dvou nebo více typů.

Obecně uvedeno polymer neexistuje jako soubor stejných molekul, které mají stejné molekulové hmotnosti, ale má formu souboru molekul, které mají různé molekulové hmotnosti a tak vytvářejí entitu, která má jisté celkové vlastnosti. Krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1), používaný podle předloženého vynálezu, také představuje soubor různých molekul, které mají různé molekulové hmotnosti. Jako celek tento blokový kopolymer spadá pod uvedený specifický propylenový homopolymerní segment a uvedený propylen-ethylenový statistický kopolymerní segment a vykazuje hodnotu indexu toku taveniny, která spadá do jistého specifického rozmezí.

Je kromě toho výhodné používat podle předloženého vynálezu blokový kopolymer, jehož propylenový homopolymerní segment a propylen-ethylenový statistický kopolymerní segment mají následující molekulové hmotnosti a složení.

Jako krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) se používá takový kopolymer, jehož propylenový homopolymerní segment má index toku taveniny (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g) výhodně od 100 do 300 g/10 minut a obzvláště výhodně od 120 do 250 g/10 minut. Jako propylen-ethylenový statistický kopolymerní segment je výhodné používán takový, jehož vlastní viskozita $[\eta]$ je od 6 do 9 dl/g, určeno v dekahydronaftalenu za teploty 135 °C a obsah ethylenových jednotek od 20 do 40% hmotn. a obzvláště od 24 do 32% hmotn.

Podle předloženého vynálezu může být namísto používání samotného A-1 používána polypropylenová směs krystalického propylen-ethylenového blokového kopolymeru (A-1) a krystalického propylenového homopolymeru (A-2) s hmotností rovnou nebo menší než je hmotnost A-1.

Je žádoucí, aby krystalický propylenový homopolymer (A-2) měl isotaktický pentad poměr (mmmm poměr) 97% nebo více a výhodně 97,5% nebo více a index toku taveniny od 100 do 300 g/10 minut a výhodně od 120 do 250 g/10 minut (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g).

I když krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) může být vyráběn řadou různých způsobů, může být vyráběn použitím některých dobře známých stereoregulárních katalyzátorů polymerace olefinů, jako je například Ziegler-Nattův katalyzátor nebo metallocenový katalyzátor. Jako jeden příklad takového způsobu výroby blokového kopolymeru (A-1) použitím Ziegler-Nattova katalyzátor může být uveden způsob polymerace propylenu a postupné kopolymerace propylenu s ethylenem v přítomnosti katalyzátoru tvořeného například pevnou titanovou katalyzátorovou složkou, katalyzátorovou složka představovanou organokovovou sloučeninou a, je-li to nutné, elektronovým donorem. Krystalický propylenový homopolymer (A-2), který je jednou ze složek vytvářejících polypropylenovou směs, může také být vyroben použitím výše uvedeného typu stereoregulárního katalyzátoru pro polymeraci olefinů.

Složka (B)

Elastomerní polymer (B) používaný podle předloženého vynálezu je představován následujícími třemi typy kopolymerů. Předně je to kopolymerní kaučuk vyrobený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku (B-1), dále ethylen- α -olefin-nekonjugovaný polyenový statistický kopolymer (B-2) a hydrogenovaný blokový kopolymer (B-3).

Kopolymerní kaučuk (B-1), vyrobený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, je kaučukový materiál, vyrobený kopolymerací ethylenu s α -olefinem, který má 6 nebo více atomů uhlíku a výhodně 6 do 12 atomů uhlíku. Jako příklady tohoto α -olefinu mohou být uvedeny 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-okten, 1-decen a 1-dodecen.

Jako kopolymerní kaučuk (B-1), vyrobený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, se používá takový kaučuk, který má index toku taveniny (MFR) od 0,5 do 10 g/10 minut a výhodně od 1 do 8 g/10 minut (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g). V případě, kdy používaný kopolymerní kaučuk má MFR vybočující s uvedeného rozmezí, odlitky vyrobené z výsledné pryskyřicové kompozice mají pouze malou tuhost a sníženou odolnost proti nárazu za nízkých teplot a proto jeho použití není žádoucí. Je žádoucí používat kopolymerní kaučuk, který má hmotnostní poměr [ethylenu] k [α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku] od 90/10 do 50/50 a výhodně od 80/20 do 60/40. Jako

vhodný B-1 kopolymerní kaučuk je možno uvést ethylen-1-oktenový kopolymerní kaučuk.

Takový ethylen- α -olefinový kopolymerní kaučuk (B-1) může být vyroben kopolymerací ethylenu s α -olefinem, který má 6 nebo více atomů uhlíku, použitím stereoregulárního katalyzátoru polymerace olefinů.

Obzvláště ethylen- α -olefinový kopolymer, který je vyroben použitím polymeračního katalyzátoru s jedním aktivním místem, demonstruje vynikající účinek zlepšení odolnosti proti nárazu za nízkých teplot, pokud je vyroben jako odlitek, a to v důsledku jeho relativně úzkého rozložení molekulových hmotností a rozložení složek. Může být uveden metallocenový katalyzátor, obsahující metallocenovou sloučeninu, který obsahuje cyklopentadienovou kostru koordinovanou s přechodným kovem jako je zirkon a organoaluminiumoxy sloučeninou a podobně jako příklad takového katalyzátoru s jedním aktivním místem.

Ethylen- α -olefin-nekonjugovaný polyenový statistický kopolymer (B-2) je statistický terpolymerní kaučuk vyrobený z ethylenu, α -olefinu a nekonjugované polyenové sloučeniny. Jako takový α -olefin může být používán olefin, který obsahuje typicky od 3 do 20 atomů uhlíku a výhodně od 3 do 10 atomů uhlíku. Jako specifické příklady takových α -olefinů mohou být uvedeny propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-okten, 1-decen, 4-methyl-1-penten a podobně.

Příklady nekonjugovaných polyenových sloučenin jsou cyklické nekonjugované dienové sloučeniny jako je 5-ethyliden-2-norbornen, 5-propyliden-2-norbornen, dicyklopentadien, 5-vinyl-2-norbornen, 5-methylen-2-norbornen, 5-isopropyliden-2-norbornen, norbornadien a podobně; alifatické nekonjugované dienové sloučeniny jako je 1,4-hexadien, 4-methyl-1,4-hexadien, 5-methyl-1,4-hexadien, 5-methyl-1,5-heptadien, 6-methyl-1,5-heptadien, 6-methyl-1,7-oktadien, 7-methyl-1,6-oktadien a podobně; a trienové sloučeniny jako je 2,3-diisopropyliden-5-norbornen a podobně. Z výše uvedených sloučenin jsou výhodně používány 1,4-hexadien, dicyklopentadien a 5-ethyliden-2-norbornen.

Jako ethylen- α -olefinový nekonjugovaný polyenový statistický kopolymer (B-2) podle předloženého vynálezu se používá takový kopolymer, který má index toku taveniny (MFR) 1 g/10 minut nebo méně a výhodně od 0,1 do 0,5 g/10 minut (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g). V případě používání kopolymeru, který má MFR mimo uvedená rozmezí, mají odlitky vyrobené z výsledné pryskyřicové kompozice tendenci k tvorbě zvlněného povrchu a švu při odlévání na povrchu odlitků a proto není žádoucí používat takové kopolymery.

Je žádoucí, aby poměr kopolymerace ethylenu k α -olefinu v ethylen- α -olefinovém nekonjugovaném polyenovém statistickém kopolymeru (B-2) byl výhodně od 90/10 do 40/60 a výhodněji od 85/15 do 50/50, uvedeno jako molární poměr

ethylenu k α -olefinu. Kromě toho množství nekonjugované polyenové sloučeniny v statistickém kopolymeru (B-2) je výhodně v rozmezí od 1 do 40 a výhodněji v rozmezí od 2 do 35 vzhledem k jodovému číslu statistického kopolymeru. Jako reprezentativní příklady takových ethylen- α -olefin-nekonjugovaných polyenových statistických kopolymerů (B-2) může být uveden ethylen-propylen-dienový terpolymer (EPDM) a ethylen-1-buten-dienový terpolymer.

Hydrogenovaný blokový kopolymer (B-3) je hydrogenační adukt blokového kopolymeru, který má následující obecný vzorec (1) nebo (2):



kde X je polymerní blok monovinylovou skupinou substituované aromatické uhlovodíkové sloučeniny, Y je polymerní blok konjugované dienové sloučeniny a n je celé číslo od 1 do 5.

Jako příklady monovinylovou skupinou substituované aromatické uhlovodíkové sloučeniny, vytvářející polymerní blok označený ve výše uvedeném vzorci X, je možno uvést styren nebo jeho deriváty jako je α -methylstyren, p-methylstyren, chlorstyren, nižší alkylovou skupinou substituovaný styren, vinylnaftalen a podobně. Tyto monovinylovou skupinou substituované aromatické uhlovodíkové sloučeniny mohou být používány buď samotné

nebo v kombinaci dvou nebo více typů. Obzvláště výhodný je styren.

Jako příklady konjugovaných dienových sloučenin, vytvářejících polymerní blok označený jako Y, je možno uvést butadien, isopren, chloropren a podobně, které mohou být používány buď samostatně nebo v kombinaci dvou nebo více typů. Obzvláště výhodné jsou butadien nebo isopren. V případě, kdy se jako konjugovaná dienová sloučenina používá butadien, je žádoucí aby poměr 1,2-vazby v polybutadienovém bloku byl výhodně od 20 do 80% hmotn. a výhodněji od 30 do 60% hmotn.

V blokovém kopolymeru uvedeném v obecném vzorci (2) představuje n celé číslo v rozmezí od 1 do 5 a výhodně 1 nebo 2. V tomto blokovém kopolymeru je poměr hydrogenace konjugovaného dienového polymerního bloku 90 % mol. nebo více a výhodně 95 % mol. nebo více. Kromě toho blokový kopolymer obsahuje podíl X v množství od 10 do 25% hmotn. a má index toku taveniny 15 g/10 minut nebo méně a výhodně od 1 do 10 g/10 minut (ASTM D-1238, 190 °C a zátěž 2160 g). V případech, kdy blokový kopolymer obsahuje podíl X v množství větším, než je uvedené rozmezí, odlitky vyrobené z výsledné pryskyřicové kompozice vykazují zvýšené smršťování při zahřívání a získávají křehkost za nízkých teplot a proto použití takových blokových kopolymerů není žádoucí.

Jako specifické příklady hydrogenovaného blokového kopolymeru (B-3) je možno uvést na styrenu založené blokové kopolymery jako je styren-ethylen-buten-styren blokový

kopolymer (SEBS) vyrobený hydrogenací tříblokového kopolymeru styren-butadien-styren; blokový kopolymer styren-ethylen-propylen-styren (SEPS), vyrobený hydrogenací tříblokového kopolymeru styren-isoprene-styren; a blokový kopolymer styren-ethylen-propylen (SEP), vyrobený hydrogenací dvoublokového kopolymeru styren-isopren.

Blokový kopolymer v prehydrogenačním stádiu může být vyroben blokovou kopolymerací odpovídajících monomerních složek v přítomnosti lithiového katalyzátoru nebo Zieglerova katalyzátoru v inertním rozpouštědle. Detaily takových výrobních procesů jsou popsány v publikacích jako je japonský patent č. 23798/1965. Hydrogenační zpracování může být prováděno pro uvedený blokový kopolymer v inertním rozpouštědle v přítomnosti dobře známého hydrogenačního katalyzátoru. Detaily takových hydrogenačních způsobů jsou popsány například v publikacích jako je japonský patent č. 8704/1967, japonský patent č. 6636/1968 a japonský patent č. 20814/1971.

Výše uvedený hydrogenovaný blokový kopolymer (B-3) je komerčně dostupný pod obchodními jmény jako KratonTM 61657 (dodávaný společností Shell Chemicals Int. Trading Comp.), SeptonTM 2004 (dodávaný společností Kuraray Co.) a TuftekTM H1052 a 1062 (dodávaný společností Asahi Chemicals Industry Co., Ltd.). Libovolný z těchto produktů je použitelný podle předloženého vynálezu.

Každý kopolymerní kaučuk (B-1), vyrobený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, ethylen- α -olefinový nekonjugovaný polyenový statistický kopolymer (B-2) a hydrogenovaný blokový kopolymer (B-3), které jsou složky elastomerního polymeru (B), mohou být používány buď samostatně nebo v kombinaci dvou nebo více typů, jak bylo vysvětleno výše.

Složka (C)

Jako příklady anorganického plnidla (C) podle předloženého vynálezu může být uveden talek, jíl, uhličitán vápenatý, slída, křemičitany, uhličitany, skleněná vlákna a podobně. Obzvláště výhodný je talek. Co se týče talku, je žádoucí jej používat ve formě, která má střední velikost částic výhodně od 1 do 10 μm a výhodněji od 2 do 6 μm , určeno laserovým testem rozptylu světla. Výše uvedené anorganické plnidlo může být použito buď samostatně nebo v kombinaci dvou nebo více typů.

Pryskyřicová kompozice

Pryskyřicová kompozice pro vnější automobilové aplikace podle předloženého vynálezu obsahuje následující složky a to v níže uvedených poměrech:

(A) od 50 do 70% hmotn. a výhodně od 55 do 65% hmotn. buď krystalického propylen-ethylenového blokového kopolymeru (A-1) samostatného nebo ve formě polypropylenové směsi složené

z (A-1) a krystalického propylenového homopolymeru (A-2),
přičemž homopolymer (A-2) je obsažen s hmotností rovnou
nebo menší hmotností (A-1),

(B) od 18 do 25 % a výhodně od 19 do 24% hmotn.
elastomerního polymeru, a

(C) od 15 do 25% hmotn. a výhodně od 18 do 23% hmotn.
anorganického plnidla,

kde součet uvedených tří složek, to jest (A), (B) a (C), je
100% hmotn.

Je žádoucí, aby elastomerní polymer (B) obsahoval
následující složky v níže uvedených poměrech při zachování
celkového obsahu:

(B-1) od 10 do 20% hmotn. a výhodně od 13 do 19% hmotn.
kopolymerního kaučuku vyrobeného z ethylenu a α -olefinu,
který má 6 nebo více atomů uhlíku,

(B-2) od 1 do 5% hmotn. a výhodně od 2 do 5% hmotn.
statistického kopolymeru ethylen- α -olefin-nekonjugovaný
polyen, a

(B-3) od 1 do 10% hmotn. a výhodně od 3 do 8% hmotn.
hydrogenovaného blokového kopolymeru.

Kromě výše uvedených složek (A), (B) a (C) mohou být v uvedené pryskyřicové kompozici, pokud je to nutné, obsažena další aditiva, tak jak je to požadováno, s tím, že se kompozice neodchýlí od rozsahu předloženého vynálezu, například teplotní stabilizátory, antistatická činidla, stabilizátory proti klimatickým vlivům, stabilizátory proti světlu, zpomalovače stárnutí, antioxidanty, činidla absorbující ultrafialové záření, změkčující činidla, disperzní činidla, barvicí činidla jako jsou pigmenty, lubrikanty a podobně.

Pryskyřicové kompozice podle předloženého vynálezu se získají smícháním nebo hnětením taveniny výše uvedených složek (A) až (C) a takových aditiv, která jsou přidána, pokud je to nutné, které se provádí v míchacím zařízení jako je Banbury míchač, jednošroubové vytlačovací zařízení, dvoušroubové vytlačovací zařízení a vysokorychlostní dvoušroubové vytlačovací zařízení. Pořadí míchání jednotlivých složek, to znamená (A-1), (A-2), (B-1), (B-2), (B-3) a (C) a také dalších aditiv, pokud jsou používány pokud je to nutné, je určen volně a složky mohou být smíchány najednou a nebo může být použit vícefázový způsob míchání, jako je smíchání některých složek napřed a potom smíchání ostatních složek dohromady s předmíchanou částí.

Pryskyřicové kompozice podle předloženého vynálezu, připravené výše uvedeným způsobem, vykazují dobrou tekutost při zpracování a odlitky vyrobené z pryskyřicové kompozice mají navíc dobře vyvážené fyzikální vlastnosti jako je pevnost v ohybu, odolnost proti nárazu, tvrdost a teplota

křehnutí. Například mohou být získány pryskyřicové kompozice, které mají následující vlastnosti:

(1) index toku taveniny (MFR) výhodně 30 g/10 minut nebo více a výhodněji od 35 do 60 g/10 minut, určeno podle normy ASTM D-1238 za teploty 230 °C a zátěže 2160 g,

(2) pevnost v ohybu výhodně 1900 MPa nebo více, určeno podle normy ASTM D-790, a

(3) teplota křehnutí -20 °C nebo nižší a výhodněji -25 °C nebo nižší, určeno podle normy ASTM D-746.

Kromě toho mají pryskyřicové kompozice podle předloženého vynálezu nízkou smrštivost při zahřívání.

Pryskyřicové kompozice podle předloženého vynálezu, které mají výše uvedené vlastnosti, mohou být výhodně používány při vstřikovacím odlévání pryskyřice. Při skutečných vstřikovacích odlévacích aplikacích tyto pryskyřicové kompozice vykazují velmi dobrou tekutost a dávají odlitky, které mají dobrou rozměrovou stabilitu a mohou být snadno vyrobeny.

Pryskyřicové kompozice podle předloženého vynálezu mohou být použity při výrobě automobilových dílů, obzvláště vnějších aplikací v automobilovém průmyslu jako jsou nárazníky, blatníky, postranní odlitky, odlitky pák a podobně.

Příklady provedení vynálezu

Předložený vynález je dále popsán s odvoláním na příklady, avšak předložený vynález není v žádném případě omezen těmito příklady.

Složky používané pro přípravu jednotlivých pryskyřicových kompozic, uvedených v příkladech a srovnávacích příkladech, mají každá následující vlastnosti.

(1) Propylen-ethylenový blokový kopolymer (PEBC-1):

Index toku taveniny (MFR) (230 °C, zátěž 2160 g):

100 g/10 minut

Propylenový homopolymerní segment: 90% hmotn.

isotaktický pentad poměr (mmmm poměr): 98%

Propylen-ethylenový statistický kopolymer segment:

10% hmotn.

vnitřní viskozita $[\eta]$: 7,5 dl/g

(měřeno za teploty 135 °C v dekahydronaftalenovém rozpouštědle)

obsah ethyleny: 26% hmotn.

(2) Propylen-ethylenový blokový kopolymer (PEBC-2)

Index toku taveniny (MFR) (230 °C, zátěž 2160 g):

60 g/10 minut

Propylenový homopolymerní segment: 90% hmotn.

isotaktický pentad poměr (mmmm poměr): 98%

Propylen-ethylen statistický kopolymer segment:

10% hmotn.

vnitřní viskozita $[\eta]$: 7,5 dl/g
(měřeno za teploty 135 °C v dekahydronaftalenovém
rozpouštědle)
obsah ethylenu: 26% hmotn.

(3) Propylenový homopolymer (PP)

Index toku taveniny (MFR) (230 °C, zátěž 2160 g):
230 g/10 minut
isotaktický pentad poměr (mmmm poměr): 98%

(4) Ethylen-1-oktenový statistický kopolymerní kaučuk
(EOR-1)

Polymer vyrobený použitím metalocenového katalyzátoru
Obsah 1-oktenu: 27% hmotn.
index toku taveniny (MFR) (230°C, zátěž 2160 g):
4 g/10 minut

(5) Ethylen-1-oktenový statistický kopolymerní kaučuk
(EOR-2)

index toku taveniny (MFR) (230 °C, zátěž 2160 g):
25 g/10 minut
Obsah 1-oktenu: 24% hmotn.

(6) Ethylen-propylen-5-ethyliden-2-norbornenový terpolymer
(EPT-1)

Index toku taveniny (MFR) (230 °C, zátěž 2160 g):
0,4 g/10 minut
Obsah propylenu: 28% hmotn.
Jodové číslo: 15 g

(7) Ethylen-propylen-5-ethyliden-2-norbornenový terpolymer

(EPT-2)

index toku taveniny (MFR) (230 °C, zátěž 2160 g):

10 g/10 minut

Obsah propylenu: 28% hmotn.

Jodové číslo: 15 g

(8) Styren-ethylen-buten-styrenový blokovaný kopolymer

(SEES-1)

Index toku taveniny (MFR) (190 °C, zátěž 2160 g):

4 g/10 minut

Obsah styrenu: 20% hmotn.

(9) Styren-ethylen-buten-styrenový blokovaný kopolymer

(SEES-2)

Index toku taveniny (MFR) (190 °C, zátěž 2160 g):

5,0 g/10 minut

Obsah styrenu: 30% hmotn.

(10) Jemný talkový prášek

Střední velikost částic: 4 µm

Fyzikální vlastnosti pryskyřicových kompozic a odlitků, které byly získány v příkladech a srovnávacích příkladech byly určen následujícími testovacími procedurami:

(1) index toku taveniny (MFR):

ASTM D-1238 za teploty 230 °C a zátěže 2160 g

(2) pevnost v ohybu: ASTM D-790

(3) Teplota křehnutí: ASTM D-746

(4) Smršťování při zahřívání:

Ploché desky délky 150 mm, šířky 150 mm a tloušťky 2 mm byly vytvořeny vstřikovacím odléváním za operačních podmínek daných teplotou pryskyřice 230 °C a teplotou formy 40 °C. Délka a šířka každé desky byla měřena po ponechání v klidu po 72 hodin za teploty okolí. Střední hodnoty byly uváděny jako počáteční rozměry. Potom byly desky zahřívány po 30 minut v zahřívací peci, udržované na teplotě 120 °C. Po ponechání desek v klidu za teploty okolí po 24 hodin byly jejich rozměry měřeny po uvedené teplotní historii. Smršťení při zahřívání (%) bylo vypočteno podle následujícího vzorce.

Počáteční rozměry - rozměry po zahřívání

----- x 100

Počáteční rozměry

(5) Spirální průtočná délka:

Pryskyřicová kompozice byla vstřikována do formy za teploty pryskyřice 230 °C s použitím formy pro test tekutosti pryskyřice, která obsahovala spirálový kanál tloušťky 3 mm, šířky 10 mm a délky 2000 mm. Získaný odlitek byl měřen vzhledem k jeho průtočné délce (mm) a tato hodnota byla označována jako spirální průtočná délka.

(6) Poměr tvorby zvlněného povrchu:

Vzorek odlitku, který byl vstřikován do spirálové formy pro měření spirální průtočné délky výše uvedeným způsobem, byl kontrolován pro měření délky vtoku pryskyřice, od kterého se začal vyvíjet zvlněný povrch. Poměr délky vtoku pryskyřice, od kterého se začal vyvíjet zvlněný povrch k celkové délce vtoku pryskyřice byl označován jako poměr tvorby zvlněného povrchu.

(7) Délka vzniku švu při odlévání:

Při odlévání plochá desky délky 350 mm, šířky 135 mm a tloušťky 3 mm byla používána forma opatřená vstupem na podélné rovině ve vzdálenosti 70 mm od příčné roviny. Byl použit piliř délky 20 mm, šířky 20 mm a výšky 3 mm ve vzdálenosti 50 mm od vstupu, pro zbrždění toku pryskyřice. Délka švu při odlévání, který se vytvořil na povrchu desky při vstřikování do uvedené formy byl hodnocen vizuálním zkoumáním na základě délky švu vytvořeného pod piliřem, kde směrem ke konci šev mizel.

Příklad 1.

Pryskyřicová kompozice byla vyrobena smícháním určených množství složek, jak je popsáno v Tabulce 1, v Henschelovu míchači a potom peletizací výsledné směsi dvoušroubovém vytlačovacím zařízením. Získaná pryskyřicová kompozice měla index toku taveniny (MFR) (230 °C, zátěž 2160 g) 40 g/10 minut.

Tato pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích různých fyzikálních vlastností. Testované vzorky pro tyto testy byly připraveny vstřikovacím odléváním použitím zařízení pro vstřikovací odlévání model J100SAII, vyrobeným společností Japan Steel Works, Ltd., které bylo používáno při teplotě válce 230 °C a teplotě formy 40 °C.

Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Jak může být jasně vidět z dat v Tabulce 1, pryskyřicové kompozice měly vysokou tavnou tekutost a vynikající zpracovatelnost a nebyly shledány žádné indikace význačnější tendence k vytváření zvlněného povrchu a švu při odlévání. Pryskyřicové kompozice kromě toho vykazovaly nízkou smrštivost za tepla, vysokou tuhost a dostatečně nízkou teplotu křehnutí.

Příklad 2.

Pryskyřicová kompozice byla vyrobena stejným způsobem jako v Příkladu 1 kromě toho, že množství přidaného propylen-ethylenového blokového kopolymeru (PEBC-1) bylo změněno z 59 hmotnostních dílů na 40 hmotnostních dílů a množství přidaného ethylen-1-oktenového statistického kopolymerního kaučuku (EOR-1) bylo změněno z 13 hmotnostních dílů na 15 hmotnostních dílů a bylo přidáno 17 hmotnostních dílů propylenového homopolymeru (PP).

Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních

vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Jak může být vidět z dat v Tabulce 1, bylo také zjištěno, že tato pryskyřicová kompozice má dobrou tavnou tekutost a zpracovatelnost a nebyly shledány žádné indikace významnější tendence k vývoji zvlněného povrchu a švu při odlévání. Pryskyřicové kompozice kromě toho vykazovaly nízkou smršťivost za tepla, vysokou tuhost a dostatečně nízkou teplotu křehnutí.

Srovnávací příklad 1.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že množství ethylen-1-oktenového statistického kopolymerního kaučuku (EOR-1) bylo zvýšeno na 18 hmotnostních dílů a byl vynechán styren-ethylen-buten-styrenový blokový kopolymer (SEBS-1). Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Získaná pryskyřicová kompozice vykazovala vysokou teplotu křehnutí a špatnou odolnost proti nárazu za nízkých teplot.

Srovnávací příklad 2.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že množství styren-ethylen-buten-styrenového blokového kopolymeru (SEBS) bylo zvýšeno na 18 hmotnostních dílů pro vynechání ethylen-1-oktenového statistického kopolymerního kaučuku (EOR-1). Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1.

Získaná pryskyřicová kompozice vykazovala velkou smršťivost za tepla a špatnou rozměrovou stabilitu.

Srovnávací příklad 3.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že množství ethylen-1-oktenového statistického kopolymerního kaučuku (EOR-1) bylo zvýšeno na 16 hmotnostních dílů pro vynechání ethylen-propylen-5-ethyliden-2-norbornenového terpolymeru (EPT-1). Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Získaná pryskyřicová kompozice byl náchylná k vývoji zvlněného povrchu a švu při odlévání a byla shledána jako nedostatečná pro použití jako odlévací pryskyřice pro velké odlitky s tenkými stěnami.

Srovnávací příklad 4.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že byl použit ethylen-propylen-5-ethyliden-2-norbornenový terpolymer (EPT-2) namísto ethylen-propylen-5-ethyliden-2-norbornenového terpolymeru (EPT-1). Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Získaná pryskyřicová kompozice byla náchylná k vývinu zvlněného povrchu a švu při odlévání, jako tomu bylo u pryskyřicové kompozice, získané ve srovnávacím příkladu 3.

Srovnávací příklad 5.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že byl používán propylen-ethylenový blokový kopolymer (PEBC-2) namísto propylen-ethylenového blokového kopolymeru (PEBC-1). Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Bylo zjištěno, že získaná pryskyřicová kompozice měla poněkud nevyhovující tavnou tekutost a špatnou zpracovatelnost a byla náchylná k vývinu zvlněného povrchu a švu při odlévání. Kromě toho její smrštivost za tepla byla vysoká.

Srovnávací příklad 6.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že byl používá styren-ethylen-buten-styrenový tříblokový kopolymer (SEBS-2) namísto styren-ethylen-buten-styrenového blokového kopolymeru (SEBS-1). Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Získaná pryskyřicová kompozice vykazovala velkou smrštivost za tepla a nedostatečnou teplotu křehnutí.

Srovnávací příklad 7.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že byl použit ethylen-1-oktenový statistický kopolymerní kaučuk (EOR-2) namísto ethylen-1-oktenového statistického

kopolymerního kaučuku (EOR-1). Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Bylo zjištěno, že získaná pryskyřicová kompozice měla nízkou tuhost a nedostatečně nízkou teplotu křehnutí.

Srovnávací příklad 8.

Byla použita stejná procedura jako v Příkladu 1 kromě toho, že množství talku bylo sníženo o 20 hmotnostních dílů až 10 hmotnostních dílů a na druhé straně množství přidaného propylen-ethylenového blokového kopolymeru (PEBC-1) bylo zvýšeno o 59 hmotnostních dílů až 69 hmotnostních dílů.

Výsledná pryskyřicová kompozice byla hodnocena co do jejích fyzikálních vlastností. Výsledky testů fyzikálních vlastností jsou uvedeny v Tabulce 1. Bylo zjištěno, že získaná pryskyřicová kompozice měla příliš nízkou tuhost a velkou smrštitivost za tepla.

Tabulka 1

Přesýřicová kompozice (hmotnostních dílů)

	Př. 1	Př. 2	Srov. Př. 1	Srov. Př. 2	Srov. Př. 3	Srov. Př. 4	Srov. Př. 5	Srov. Př. 6	Srov. Př. 7	Srov. Př. 8
.PEBC-1	59	40	59	59	59	59	-	59	59	69
.PEBC-2	-	-	-	-	-	-	59	-	-	-
. PP	-	17	-	-	-	-	-	-	-	-
.EOR-1	13	15	18	-	16	13	13	13	-	13
.EOR-2	-	-	-	-	-	-	-	-	13	-
.EPT-1	3	3	3	3	-	-	3	3	3	3
.EPT-2	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
.SEBS-1	5	5	-	18	5	5	5	-	5	5
.SEBS-2	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
.TALEK	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10

2000

Tabulka 1 (pokračování)
Fyzikální vlastnosti pryskyřicové kompozice

	Př. 1	Př. 2	Srov. Př. 1	Srov. Př. 2	Srov. Př. 3	Srov. Př. 4	Srov. Př. 5	Srov. Př. 6	Srov. Př. 7	Srov. Př. 8
Index toku taveniny (g/10min)	40	42	44	39	41	42	32	43	47	48
Pevnost v ohybu (MPa)	1980	2042	2015	1927	1913	1954	1948	2016	1870	1627
Teplota křehnutí (°C)	- 30	- 28	- 7	- 36	- 33	- 31	- 37	- 17	- 15	- 43
Smrštivost za tepla (%)	1,7	1,8	1,4	3,4	1,7	1,8	2,8	2,8	1,6	3,6
Spirální průtočná délka (mm)	144	143	150	139	144	147	123	149	152	153
Poměr vzniku zvlněného povrchu (%)	24	26	23	30	36	34	34	25	25	21
Délka vzniku švu při odlévání (mm)	5 - 7	5,5	5,2	5,6	8,4	7,9	6,2	5,3	5,1	4,3

2000

Průmyslová využitelnost

Pryskyřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle předloženého vynálezu přináší dobrou tekutost při zpracování a vynikající rovnováhu fyzikálních vlastností včetně pevnosti v ohybu, tvrdosti a teploty křehnutí v důsledku přítomnosti specifických množství specifického krystalického propylen-ethylenového blokového kopolymeru, specifického elastomerního polymeru a anorganického plnidla. Takové zvládnutí povrchu a švu při odlévání, které se obvykle objevují na povrchu výrobků vyrobených vstřikovacím odléváním jsou těžko rozpoznatelné v případě použití pryskyřicové kompozice podle předloženého vynálezu.

Proto mohou být pryskyřicové kompozice podle předloženého vynálezu, zpracované na automobilové vnější díly, použity jak byly vyrobeny, aniž by byl nutný proces jakékoli povrchové úpravy, protože propůjčují odlitkům dobrý vzhled stejně tak jako dostatečnou mechanickou pevnost.

Zastupuje:

Dr. P. Kalenský



SPOLUPRÁCE V OBLASTI VÝVOJE
INOVACE V OBLASTI VÝVOJE
A PARTNER
170 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pryskyřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu, **vyznačující se tím**, že zahrnuje

(A) od 50 do 70% hmotn. krystalického propylen~~u~~ethylenového blokového kopolymeru (A-1) samotného nebo v polypropylenové směsi obsahující A-1 a krystalický propylenový homopolymer (A-2) s hmotností rovnou nebo menší než je hmotnost kopolymeru A-1,

(B) od 18 do 25% hmotn. elastomerního polymeru a

(C) od 15 do 25% hmotn. anorganického plnidla,

kde krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) obsahuje propylenový homopolymerní segment a propylen-ethylenový statistický kopolymerní segment a má index toku taveniny od 70 do 130 g/10 minut, určeno podle normy ASTM D-1238 za teploty 230 °C a za zátěže 2160 g,

kde krystalický propylen-ethylenový blokový kopolymer (A-1) má isotaktický pentad poměr (mmmm poměr) propylenového homopolymerního segmentu 97% nebo více, určeno pomocí ¹³C-NMR a kromě toho množství propylen-ethylenového statistického kopolymerního segmentu je od 5 do 20% hmotn.,

kde krystalický propylenový homopolymer (A-2) má isotaktický pentad poměr (mmmm poměr) 97% nebo více, určeno

pomocí ^{13}C -NMR a také má index toku taveniny 100 do 300 g/10 minut (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g),

kde elastomerní polymer (B) se skládá z

(B-1) kopolymerního kaučuku, vyrobeného kopolymerací ethylenu s α -olefinem, který má 6 nebo více atomů uhlíku, který má index toku taveniny (MFR) od 0,5 do 10 g/10 minut (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g),

(B-2) ethylen- α -olefin-nekonjugovaného polyenového statistického kopolymeru, který má index toku taveniny 1 g/10 minut nebo méně (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g),
a

(B-3) hydrogenovaného blokového kopolymeru,

kde hydrogenovaný blokový kopolymer (B-3) je hydrogenační adukt blokového kopolymeru následujícího obecného vzorce (1) nebo (2),

$\text{X}-\text{Y} \dots \dots \dots (1)$

$\text{X}(-\text{Y}-\text{X})_n \dots \dots \dots (2)$

kde X je polymerní blok monovinylovou skupinou substituované aromatické uhlovodíkové sloučeniny, Y je polymerní blok konjugované dienové sloučeniny a n je celé číslo od 1 do 5,

přičemž hydrogenační poměr podílu Y je 90 % mol. nebo více, obsah podílu X je od 10 do 25% hmotn. a index toku taveniny hydrogenovaného blokového kopolymeru (B-3) je 15 g/10 minut nebo méně (ASTM D-1238, 190 °C a zátěž 2160 g).

2. Pryskyřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složky elastomerního polymeru (B) jsou obsaženy v následujících poměrech

(B-1) od 10 do 20% hmotn. kopolymerního kaučuku vyrobeného z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku,

(B-2) od 1 do 5% hmotn. ethylen- α -olefin-nekonjugovaného polyenového statistického kopolymeru, a

(B-3) od 1 do 10% hmotn. hydrogenovaného blokového kopolymeru

v 100% hmotn. pryskyřicové kompozice.

3. Pryskyřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že kopolymerní kaučuk (B-1), vyrobený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, je kaučuková látka, vyrobená kopolymerací ethylenu s α -olefinem, který má 6 nebo více atomů uhlíku, použitím katalyzátoru s jedním aktivním místem.

4. Pryskeřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle kteréhokoli z nároků 1 do 3, **vyznačující se tím**, že kopolymerní kaučuk (B-1), vyrobený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, má kopolymerační poměr α -olefinových jednotek od 10 do 50% hmotn.

5. Pryskeřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle kteréhokoli z nároků 1 do 4, **vyznačující se tím**, že kopolymerní kaučuk (B-1), vyrobený z ethylenu a α -olefinu, který má 6 nebo více atomů uhlíku, je ethylen-1-oktenový kopolymerní kaučuk.

6. Pryskeřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle kteréhokoli z nároků 1 do 5, **vyznačující se tím**, že ethylen- α -olefin-nekonjugovaný polyenový statistický kopolymer (B-2) je ethylen-propylen-dienový terpolymer nebo ethylen-1-buten-dienový terpolymer.

7. Pryskeřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle kteréhokoli z nároků 1 do 6, **vyznačující se tím**, že hydrogenovaný blokový kopolymer (B-3) je styren-ethylen-buten-styrenový blokový kopolymer, styren-ethylen-propylen-styrenový blokový kopolymer nebo styren-ethylen-propylenový blokový kopolymer.

8. Pryskeřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle kteréhokoli z nároků 1 do 7, **vyznačující se tím**, že anorganické plnidlo (C) je talek.

9. Pryskeřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že talek má střední velikost částic od 2 do 6 μm , určeno laserovým testem rozptylu světla.

10. Pryskeřicová kompozice pro vnější aplikace v automobilovém průmyslu podle kteréhokoli z nároků 1 do 9, **vyznačující se tím**, že pryskeřicová kompozice má index toku taveniny 30 g/10 minut nebo více (ASTM D-1238, 230 °C a zátěž 2160 g), pevnost v ohybu 1900 MPa nebo více, určeno podle normy ASTM D-790 a teplotu křehnutí -20 °C nebo nižší, určeno podle normy ASTM D-746.

Zastupuje:

Dr. P. Kalenský



ŠV
12.10.02
Doklady