

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.09.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.10.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19846051**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.07.2001**
(Věstník č. 7/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/07115**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/20486**

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 1269

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 67/02

C 08 L 73/00

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Müller Matthias, Duisburg, DE;

Joachimi Detlef, Krefeld, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Součásti karosérií na bázi termoplastických
polyketonů**

(57) Anotace:

Součásti karosérií na bázi termoplastických polyketonů a
jejich směsí s jinými polymery, jakož i použití
termoplastických polyketonů pro výrobu součástí karosérie.

SOUČÁSTI KAROSÉRIÍ NA BÁZI TERMOPLASTICKÝCH POLYKETONŮ

Oblast techniky

Vynález se týká součástí karosérií na bázi termoplastických polyketonů a jejich směsí s jinými polymery, jakož i použití termoplastických polyketonů pro výrobu součástí karosérie.

Dosavadní stav techniky

Z konstrukčních a nákladových důvodů stále narůstá používání plastů ve vnějších částech moderních automobilních karosérií. Přitom nabývají na významu plastové součásti karosérií nalakované na barvu vozidla. Plastové součásti karosérií pro motorová vozidla umožňují oproti použití kovů podstatně větší svobodu designu. Použití plastových součástí karosérie nabízí zejména v případě velkoplošných vnějších dílů karosérie mimořádné cenové výhody, které jsou tím větší, čím menší je počet kusů série vozidla.

Lakování plastových součástí karosérií motorových vozidel se provádí převážně off-line, buď u dodavatele nebo v lakovně plastů v automobilce. Off-line lakované součásti karosérie se montují na karosérii v úplně nalakovaném stavu na konci primární lakovací trasy. Lakování off-line má tu výhodu, že mohou být použity lakovací konstrukce střižené na míru, uzpůsobené konkrétnímu plasty a účelu použití. Volba plastů z oblasti termoplastů je přitom téměř neomezená. Nevýhodou lakování off-line je však možnost odchylek

barevného odstínu a lesku, vysoké náklady na lakový materiál, investiční náklady a provozní náklady, náročná údržba a logistika.

Pro překonání nevýhod off-line lakování existuje možnost začlenit plastové součásti karosérie do procesu lakování karosérie, a částečně nebo úplně je povlékat spolu s karosérií v lakovacím procesu. Při tomto způsobu integrace plastové součásti karosérie do procesu lakování karosérie lze hovořit o lakování in-line resp. on-line.

Při lakování in-line se plastové součásti karosérie po opatření základní barvou (například elektrolytickým ponořovacím lakováním), před nebo po nanášení nátěrového tmelu, zavádějí do primární lakovací trasy. Plastová součást karosérie musí být při způsobu in-line popřípadě lakovatelná elektrostatickým nanášením. Toho je dosaženo prostřednictvím použití elektricky vodivých plastů nebo pomocí například off-line lakovanou vodivou základovou vrstvou. Pro vypálení tmelu a následných vrstev laku (obecně nejprve základního a poté bezbarvého laku) musí materiál plastových součástí bez poškození po nějakou dobu (například 30 minut) přestat být poškozen teploty až 160 °C. Nevýhodou způsobu in-line je, že je nutné zvláštní čištění plastové součásti karosérie. Kromě toho, zavádění plastových součástí karosérie po opatření základním nátěrem do lakovací trasy představuje nebezpečí znečištění.

O lakování on-line se hovoří tehdy, když se montáž plastové součásti karosérie na karosérii provádí před opatřováním karosérie základním nátěrem, a plastová součást karosérie probíhá celým procesem primárního lakování. Při lakování on-line tedy dochází k úplnému průchodu plastové součásti karosérie lakovací trasou. Při lakování on-line se celá karosérie s již namontovanými popř. na montážních

držácích nesenými plastovými součástmi karosérie nejprve například v ponořovací lázni odmastí, fosfatizuje, opatřuje základní barvou (obecně pomocí katodického ponořovacího lakování), a základ se vypaluje při teplotách až 230 °C. Další lakování se provádí jak již bylo popsáno při postupu in-line. Protože při postupu on-line odpadá zavádění plastové součásti karosérie mezi dvě lakovací stanice, je zamezeno nebezpečí znečištění. Přímá montáž poskytuje oproti postupu off-line a in-line značné cenové výhody. Lakování on-line vyžaduje použití plastů, které po nějakou dobu (například 30 minut) vydrží teploty až 230 °C (zpravidla 160 až 210 °C). Plasty vhodné pro postup on-line, které nejsou elektricky vodivé, vyžadují popřípadě předběžný povlak elektricky vodivou základovou barvou.

Výhody integrace součástí karosérií motorových vozidel do lakování karosérií jak při postupu lakování in-line, tak on-line, jsou: snížení nákladů na lakování, zjednodušení procesu lakování, lepší souhlas barevného odstínu a efektu s karosérií, a jednodušší logistika.

Požadavek vysoké tepelné tvarové stálosti v kombinaci s dobrou houževnatostí při nízkých teplotách při in-line i on-line postupu vylučuje integraci téměř všech cenově příznivých termoplastů do lakování karosérie. Zpracování výztužných látek (například skelných vláken, talku, kaolinu, wolastonitu) do termoplastů zvyšuje tepelnou tvarovou stálost a snižuje koeficienty tepelné roztažnosti, vede však ke ztrátě houževnatosti při nízkých teplotách. Zpracování modifikátorů rázové houževnatosti (např. ABS-kaučuku, EPDM-kaučuku) do termoplastů zlepšuje houževnatost při nízkých teplotách, vede však k nedostatečné tepelné tvarové stálosti. Z termoplastů mají komerční význam jen směsi polyfenylenoxid/polyamid PPO/PA, které mají požadovanou tepelnou tvarovou stálost. Směsi PPO/PA se dosud používají

hlavně pro blatníky, které se lakují in-line nebo on-line postupem. Nevýhodou směsí PPO/PA je však nedostatek houževnatosti za nízké teploty a vysoká absorpce vody. Absorpce vody vede ke změnám rozměrů a má vliv na vlastnosti naneseného laku. Další nevýhodou je, že směsí PPO/PA sestávají z amorfních a částečně krystalických termoplastů, které nejsou dobře mísitelné. Pro dosažení dostatečného spojení fází s reprodukovatelnou morfologií fází a pro zamezení jevu odmísení je nezbytné použití prostředků pro zlepšení vzájemné snášenlivosti (kompatibilizátorů). Vedle zvýšení nákladů vede chemická složitost směsí PPO/PA za provozních podmínek k problémům se zajištěním rovnoměrné kvality produktu.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že termoplastické polyketony a jejich směsi s jinými termoplasty vykazují ideální vlastnosti pro in-line a on-line lakovatelné součásti karosérie motorových vozidel. V případě polyketonů jde o částečně krystalické termoplasty, které mají při vysokých teplotách vyskytujících se při in-line a on-line postupu lakování dostatečnou tuhost, tepelnou tvarovou stálost a rozměrovou stabilitu. Polyketony a jejich směsi s jinými termoplasty se vyznačují vynikající rázovou houževnatostí při nízkých teplotách a prakticky nepohlcují vlhkost z okolí. Jsou stabilní vůči hydrolýze a vykazují velmi dobrou odolnost a izolační schopnost vůči pohonným hmotám. Vykazují velmi dobrou pružnost. Polyketony mohou být protipožárně upraveny bez halogenu a fosforu. Kromě toho jsou založeny na levných surovinách, jako např. oxidu uhelnatém, ethylenu a propylenu.

Polyketony a jejich směsi s jinými termoplasty zejména

vykazují vynikající spojení vlastností tepelné tvarové stálosti a rázové houževnatosti za nízké teploty. Kromě toho je možné je zpracovat obvyklými technikami zpracování plastů, jako například vstřikováním, vytlačováním, tvářením za tepla a hlubokým tažením, lisováním, svařováním, ražením a kombinacemi těchto technik.

Předmětem vynálezu jsou součásti karosérií motorových vozidel popř. díly montované k vozidlům na bázi termoplastických polyketonů.

Součásti karosérií motorových vozidel na bázi termoplastických polyketonů a popřípadě jejich směsí s jinými termoplasty jsou zejména vhodné pro lakování in-line a on-line postupy. Zejména jsou tyto součásti karosérií motorových vozidel použitelné pro on-line lakování.

Termoplastické polyketony mohou být míseny s jinými termoplasty, termoplastickými elastomery nebo jejich směsmi jako složkami směsí. Tyto termoplastické tvarovací hmoty, obsahující termoplastické polyketony a další složky směsí, jsou rovněž výborně vhodné pro součásti karosérií motorových vozidel.

Předmětem vynálezu je dále použití termoplastických polyketonů a jejich směsí s jinými termoplasty, termoplastickými elastomery a jejich směsmi k výrobě součástí karosérií motorových vozidel popř. dílů montovaných k vozidlům.

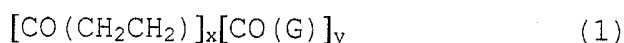
Termoplastické polyketony mají lineární střídavou strukturu a obsahují v podstatě 1 molekulu oxidu uhelnatého na molekulu nenasyceného uhlovodíku. Vhodné ethylenicky nenasycené uhlovodíky jako monomery pro stavbu polyketonových polymerů mají až 20 atomů uhlíku, s výhodou

nejvýše 10 atomů uhlíku, a jsou alifatické jako například ethylen a jiné olefiny, např. propylen, 1-buten, 1-izobutylen, 1-hexen, 1-okten a 1-dodecen, nebo jsou arylalifatické a obsahují arylový substituent na uhlíkovém atomu lineárního řetězce. Příklady arylalifatických monomerů jsou styren, α -methylstyren, p-ethylstyren a m-izopropylstyren.

Výhodné polyketony jsou kopolymery oxidu uhelnatého a ethylenu nebo terpolymery oxidu uhelnatého, ethylenu a druhého ethylenicky nenasyceného uhlovodíku s alespoň 3 atomy uhlíku, zejména α -olefinu, například propylenu.

Zvláště výhodné jsou terpolymery alespoň 2 monomerních jednotek, z nichž jedna je ethylen a druhá je další uhlovodík. Dalšího uhlovodíku se použije s výhodou asi 10 až 100 monomerních jednotek.

Polymerní řetězec výhodného polyketonu představuje následující vzorec



kde G je monomerní jednotka na bázi ethylenicky nenasyceného uhlovodíku a alespoň 3 atomy uhlíku, s výhodou 3 až 10 atomy uhlíku, která je polymerizována prostřednictvím etylenické dvojné vazby, a

poměr $y:x$ není větší než asi 0,5.

$Y=0$ pro kopolymery oxidu uhelnatého a ethylenu.

V případě že y je různé od 0, jsou použity terpolymery a jednotky $-\text{CO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ a $-\text{CO}-(\text{G})-$ jsou v polymerním řetězci statisticky rozděleny.

Výhodný poměr $y:x$ je 0,01 až 0,1.

Preferovány jsou polyketony se střední molekulovou hmotností (číselný průměr) přibližně 1000 až 200 000, zejména 20 000 až 90 000, stanovenou pomocí gelové permeační chromatografie.

Pokud jde o další charakterizaci a výrobu polyketonů, je možno poukázat na US 5 166 252.

Může být použit jeden polyketon nebo směs polyketonů.

Jako další složky směsi uvedme například: polyalkylentereftaláty, termoplastické vinylové (ko)polymery, roubované polymery (např. ABS-kaučuky, akrylátové kaučuky), polyolefiny, termoplastické elastomery jako např. termoplastické polyurethany, EP(D)M-kaučuky, polypropylen(PP)/EPDM-kaučuky, polyfenylenethery a jejich směsi.

Polyalkylentereftaláty ve smyslu vynálezu jsou reakční produkty aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich reaktivních derivátů (např. dimethylesterů nebo anhydridů) a alifatických, cykloalifatických nebo arylalifatických diolů, a směsi těchto reakčních produktů.

Výhodné polyalkylentereftaláty je možno vyrobit z kyseliny tereftalové (nebo jejích reaktivních derivátů) a alifatických nebo cykloalifatických diolů se 2 až 10 atomy uhlíku známými způsoby (Kunststoff-Handbuch, sv. VIII, str. 695 a dále, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Výhodné polyalkylentereftaláty obsahují alespoň 80, s výhodou 90 % mol., vztaženo na dikarboxylovou kyselinu,

zbytku kyseliny tereftalové, a alespoň 80, s výhodou alespoň 90 % mol., vztaženo na diolovou složku, ethylenglykolového a/nebo propan-1,3-diolového a/nebo butan-1,4-diolového zbytku.

Výhodné polyalkylentereftaláty mohou obsahovat, vedle zbytků kyseliny tereftalové, až 20 % mol. zbytků jiných aromatických dikarboxylových kyselin s 8 až 14 atomy uhlíku nebo alifatických dikarboxylových kyselin se 4 až 12 atomy uhlíku, jako například zbytky kyseliny ftalové, izoftalové, naftalen-2,6-dikarboxylové, 4,4'-difenyldikarboxylové, jantarové, adipové, sebakové, azelaové, cyklohexandioctové.

Výhodné polyalkylentereftaláty mohou vedle ethylenglykolového a/nebo propan-1,3-diolového a/nebo butan-1,4-diolového zbytku obsahovat až 20 % mol. jiných alifatických diolů se 3 až 12 atomy uhlíku nebo cykloalifatických diolů se 6 až 21 atomy uhlíku, např. propan-1,3-diol, 2-ethylpropan-1,3-diol, neopentylglykol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, cyklohexan-1,4-dimethanol, 3-methylpentan-2,4-diol, 2-methylpentan-2,4-diol, 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol a -1,5-diol, 2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-diethylpropan-1,3-diol, hexan-2,5-diol, 1,4-di-(β -hydroxyethoxy)-benzen, 2,2-bis-(4-hydroxycyklohexyl)-propan, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyklobutan, 2,2-bis-(3- β -hydroxyethoxyfenyl)-propan a 2,2-bis(4-hydroxypropoxyfenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Polyalkylentereftaláty mohou být rozvětveny zabudováním poměrně malých množství 3- nebo 4-sytných alkoholů nebo 3- nebo 4-sytných karboxylových kyselin, jak je popsáno například v DE-OS 19 00 270 a US 3 692 744. Příklady výhodných rozvětčovacích prostředků jsou kyselina trimesinová, trimellitová, trimethylolethan, trimethylolpropan a pentaerythrit.

Je doporučitelné použít ne více než 1 % mol rozvětšovacího činidla, vztaženo na kyselinovou složku.

Zvláště výhodné jsou polyalkylen tereftaláty, které jsou vyrobeny výhradně z kyseliny tereftalové a jejích reaktivních derivátů (např. jejích dialkylesterů) a ethylenglykolu a/nebo propan-1,3-diolu a/nebo butan-1,4-diolu (polyethylen- a polybutylentereftalát), a směsi těchto polyalkylentereftalátů.

Výhodné polyalkylentereftaláty jsou také kopolyestery, vyrobené z alespoň dvou výše uvedených kyselinových složek a/nebo alespoň dvou výše uvedených alkoholových složek, zvláště výhodnými kopolyestery jsou poly-(ethylenglykol/butan-1,4-diol)-tereftaláty.

Polyalkylentereftaláty mají obecně vlastní viskozitu asi 0,4 až 1,5, s výhodou 0,5 až 1,3, měřeno v rozpouštědle fenol/dichlorbenzen 1:1 (hmotn.) při 25 °C.

Termoplastické polyurethany ve smyslu vynálezu jsou vystavěny z lineárních polyolů, většinou polyesterů nebo polyetherů polyolů, organických diizokyanátů a diolů s krátkým řetězcem (prodlužovačů řetězce). Pro urychlení reakce mohou být použity katalyzátory. Molární poměry stavebních prvků mohou být obměňovány v široké oblasti, čímž je možno nastavit vlastnosti produktu. Osvědčily se molární poměry polyolů k prodlužovačům řetězce 1:1 až 1:12. Tím se získají produkty v rozmezí tvrdosti Shora A 70 až Shore D 75. Termoplasticky zpracovatelné polyurethanové elastomery se mohou vytvářet po krocích (způsob s předpolymerací) nebo současnou reakcí všech složek v jediném stupni (způsob one-shot). Při způsobu s předpolymerací se z polyolu a diizokyanátu vytvoří předpolymer obsahující izokyanát, který

se ve druhém kroku nechá reagovat s prodlužovačem řetězce. TPU (termoplastické polyurethany) se mohou vyrábět kontinuálně nebo diskontinuálně. Nejznámější technické způsoby výroby jsou pásový a vytlačovací.

Termoplasticky zpracovatelné polyurethany jsou vyrobitelné reakcí složek vytvářejících polyurethan

- A) organického diizokyanátu,
 - B) lineárního polyolu terminovaného hydroxylem se střední molekulovou hmotností 500 až 5000,
 - C) diolového nebo diaminového prodlužovače řetězce se střední molekulovou hmotností 60 až 500,
- přičemž molární poměr skupin NCO v A) ke skupinám reaktivním vůči izokyanátu obsaženým v B) a C) je 0,9 až 1,2.

Jako organické diizokyanáty A) přicházejí v úvahu alifatické, cykloalifatické, aromaticko-alifatické, heterocyklické a aromatické diizokyanáty, jaké jsou popsány v Justus Liebig, Annalen der Chemie, 562, str. 75-136.

Konkrétně uvedme jako příklady: alifatické diizokyanáty, například hexamethylen-diizokyanát, cykloalifatické diizokyanáty, například izoforondiizokyanát, 1,4-cyklohexan-diizokyanát, 1-methyl-2,4-cyklohexan-diizokyanát a 1-methyl-2,6-cyklohexan-diizokyanát, jakož i příslušné směsi izomerů, 4,4'-dicyklohexylmethan-diizokyanát, 2,4'-dicyklohexylmethan-diizokyanát a 2,2'-dicyklohexylmethan-diizokyanát, jakož i příslušné směsi izomerů, aromatické diizokyanáty, například 2,4-toluylen-diizokyanát, směsi 2,4-toluylen-diizokyanátu a 2,6-toluylen-diizokyanátu, 4,4'-difenylmethan-diizokyanát, 2,4'-difenylmethan-diizokyanát a 2,2'-difenylmethan-diizokyanát, směsi 2,4'-difenylmethan-diizokyanátu a 4,4'-difenylmethan-diizokyanátu, urethanem modifikovaný kapalný 4,4'-difenylmethan-diizokyanát

a 2,4'-difenylmethan-diizokyanát, 4,4'-diizokyanátodifenylethan-(1,2) a 1,5-naftylendiizokyanát. S výhodou se použije 1,6-hexamethylen-diizokyanát, izoforondiizokyanát, dicyklohexylmethandiizokyanát, izomerní směs difenylmethandiizokyanátu s obsahem 4,4'-difenylmethandiizokyanátu >96 % hmotn., a zejména 4,4'-difenylmethandiizokyanát a 1,5-naftylendiizokyanát. Uvedené diizokyanáty mohou být použity jednotlivě nebo ve formě vzájemných směsí. Mohou být použity také spolu s až 15 % hmotn. (vztaženo na celkové množství diizokyanátu) polyizokyanátu, například trifenylmethan-4,4',4''-triizokyanátu nebo polyfenyl-polymethylen-polyizokyanátu.

Jako složka B) se použijí lineární polyoly terminované hydroxylem se střední molekulovou hmotností 500 až 5000. Z výrobních důvodů často obsahují malá množství nelineárních sloučenin. Proto se často hovoří o „v podstatě lineárních polyolech“. Z nich se dává přednost polyester-, polyether-, polykarbonát-diolům nebo jejich směsem.

Vhodné polyether-dioly se mohou vyrobit tak, že se nechá reagovat jeden nebo více alkylenoxidů se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku se startérem, jehož molekula obsahuje dva aktivní atomy vodíku. Jako alkylenoxidy uveďme: ethylenoxid, 1,2-propylenoxid, epichlorhydrin a 1,2-butylenoxid a 2,3-butylenoxid. S výhodou se použijí ethylenoxid, propylenoxid a směsi 1,2-propylenoxidu a ethylenoxidu. Alkylenoxidy mohou být použity jednotlivě, postupně střídavě nebo jako směsi. Jako startéry přichází v úvahu molekuly vody, aminoalkoholů, jako N-alkyl-diethanolaminů, například N-methyl-diethanolamin, a diolů, například ethylenglykol, 1,3-propylenglykol, butan-1,4-diol a hexan-1,6-diol. Popřípadě mohou být použity také směsi startérů. Vhodné polyether-dioly jsou dále polymerizační

produkty tetrahydrofuranu obsahující hydroxylové skupiny. Mohou být použity také trifunkční polyethery v množství 0 až 30 % hmotn. vztaženo na bifunkční polyether, avšak nejvýše v takovém množství, aby vznikal termoplasticky zpracovatelný produkt. V podstatě lineární polyether-dioly mají molekulovou hmotnost 500 až 5000. Mohou být použity jednotlivě i ve formě vzájemných směsí.

Vhodné polyester-dioly mohou být vyrobeny například z dikarboxylových kyselin se 2 až 12 atomy uhlíku, s výhodou se 4 až 6 atomy uhlíku, a vícesytných alkoholů. Jako dikarboxylové kyseliny přicházejí v úvahu alifatické dikarboxylové kyseliny, například kyselina jantarová, glutarová, adipová, korková, azelainová a sebaková, a aromatické dikarboxylové kyseliny, například kyselina ftalová, izoftalová a tereftalová. Dikarboxylové kyseliny mohou být použity jednotlivě nebo jako směsi, např. ve formě směsi kyseliny jantarové, glutarové a adipové. Pro výrobu polyester-diolů může být popřípadě výhodné použít místo dikarboxylových kyselin příslušné deriváty dikarboxylových kyselin, například estery karboxylových kyselin s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoholovém zbytku, anhydridy karboxylových kyselin nebo chloridy karboxylových kyselin. Příklady vícesytných alkoholů jsou glykoly se 2 až 10, s výhodou se 2 až 6 atomy uhlíku, například ethylenglykol, diethylenglykol, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, dekan-1,10-diol, 2,2-dimethylpropan-1,3-diol, propan-1,3-diol a dipropylenglykol. Vždy podle požadovaných vlastností mohou být vícesytné alkoholy použity jednotlivě nebo popřípadě ve vzájemné směsi. Vhodné jsou také estery kyseliny uhličitě s uvedenými dioly, zejména s těmi, které mají 4 až 6 atomů uhlíku, například butan-1,4-diolem nebo hexan-1,6-diolem, kondenzační produkty hydroxykarboxylových kyselin, například hydroxykapronové kyseliny, a polymerizační produkty laktonů, například substituované kaprolaktony. Jako polyester-dioly

se s výhodou použijí ethandiol-polyadipát, butan-1,4-diol-polyadipát, ethandiol-butan-1,4-diol-polyadipát, hexan-1,6-diol-neopentylglykol-polyadipát, hexan-1,6-diol-butan-1,4-diol-polyadipát a polykaprolakton. Polyester-dioly mají molekulovou hmotnost 500 až 5000 a mohou být použity jednotlivě nebo ve formě vzájemných směsí.

Jako prodlužovač řetězce C) mohou být použity dioly nebo diaminy se střední molekulovou hmotností 60 až 500, s výhodou alifatické dioly se 2 až 14 atomy uhlíku, jako např. ethandiol, hexan-1,6-diol, diethylenglykol, dipropylenglykol a zejména butan-1,4-diol. Vhodné však jsou také diestery kyseliny tereftalové s glykoly se 2 až 4 atomy uhlíku, jako např. bis-ethylenglykol-tereftalát nebo bis-butan-1,4-diol-tereftalát, hydroxyalkylenethery hydrochinonu, jako např. 1,4-di(-hydroxyethyl)-hydrochinon, ethoxylované bisfenoly, (cyklo)alifatické diaminy, jako např. isoforondiamin, ethylendiamin, 1,2-propylen-diamin, 1,3-propylen-diamin, N-methyl-propylen-1,3-diamin, N,N'-dimethyl-ethylendiamin a aromatické diaminy, jako např. 2,4-toluylen-diamin a 2,6-toluylen-diamin, 3,5-diethyl-2,4-toluylen-diamin a 3,5-diethyl-2,6-toluylen-diamin a primární mono-, di-, tri- nebo tetraalkyl 4,4'-diaminodifenylmethan. Mohou být použity také směsi výše uvedených prodlužovačů řetězce. Kromě toho mohou být přidána také menší množství triolů.

Dále mohou být v malých množstvích použity také obvyklé monofunkční sloučeniny, např. jako ukončovače řetězce nebo separátory. Uvedme například alkoholy, jako oktanol a stearylalkohol, nebo aminy, jako butylamin a stearylamin.

Pro výrobu termoplastických polyurethanů mohou být stavební složky přiváděny do reakce, popřípadě v přítomnosti katalyzátorů, pomocných látek a přísad, v takových

množstvích, aby poměr ekvivalentů skupin NCO k součtu ekvivalentů skupin reaktivních vůči NCO, zejména OH-skupin nnízkomolekulárních diolů/triolů a polyolů, byl 0,9:1,0 až 1,2:1,0, s výhodou 0,95:1,0 až 1,10:1,0.

Vhodné katalyzátory jsou ze stavu techniky známé a obvyklé terciární aminy, jako např. triethylamin, dimethylcyklohexylamin, N-methylmorfolin, N,N'-dimethylpiperazin, 2-(dimethylamino-ethoxy)ethanol, diazabicyklo-(2,2,2)-oktan a podobné, jakož i zejména organokovové sloučeniny jako estery kyseliny titaničité, sloučeniny železa, sloučeniny cínu, např. octan cínatý, oktoát cínatý, laurát cínatý nebo dialkylcínaté soli alifatických karboxylových kyselin, jako dibutylcín-diacetát, dibutylcín-dilaurát nebo podobné. Výhodné katalyzátory jsou organokovové sloučeniny, zejména estery kyseliny titaničité, sloučeniny železa nebo sloučeniny cínu.

Může být použit termoplastický polyurethan nebo směs termoplastických polyurethanů.

TPU se mohou vyrábět kontinuálně takzvaným vytlačováním, např. pomocí vícešnekového extruderu. Dávkování složek TPU A), B) a C) se může provádět současně, tzn. one-shot způsobem, nebo postupně, tzn. po pochodu předpolymerace. Přitom se předpolymer může přivádět vsázkově, nebo se také může kontinuálně vyrábět v jedné části extruderu nebo ve zvláštním předřazeném předpolymeračním agregátu.

Polyolefiny jsou například polyethylen, polypropylen, poly-1-buten a polymethylpenten, které mohou dále obsahovat zapolymerovaná malá množství nekonjugovaných dienů. Tyto polymery jsou známy z Roempp, Chemielexikon, 8.vydání, 1987,

sv. 5, str. 3307, a popsány v tam citované literatuře.

Jako termoplastické vinylové (ko)polymery jsou vhodné polymery z alepoň jednoho monomeru ze skupiny zahrnující vinylaromáty, vinylkyanidy (nenasycené nitrily), (C₁-C₈)-alkylestery kyseliny (meth)akrylové, nenasyčené karboxylové kyseliny a deriváty (jako anhydridy a imidy) nenasyčených karboxylových kyselin. Výhodné jsou (ko)polymery z

- D.1 50 až 99, s výhodou 60 až 80 hmotn. dílů vinylaromátů a/nebo na jádře substituovaných vinylaromátů (jako například styrenu, α -methylstyrenu, p-methylstyrenu, p-chlorstyrenu) a/nebo (C₁-C₄)-alkylesterů kyseliny methakrylové (jako například methylemethakrylátu, ethylemethakrylátu), a
- D.2 1 až 50, s výhodou 20 až 40 hmotn. dílů vinylkyanidů (nenasyčených nitrilů) jako akrylonitrilu a methakrylonitrilu a/nebo (C₁-C₈)-alkylesterů kyseliny (meth)akrylové (jako např. methylemethakrylátu, n-butylakrylátu, t-butylakrylátu) a/nebo nenasyčených karboxylových kyselin (jako kyseliny maleinové) a/nebo derivátů (jako anhydridů a imidů) nenasyčených karboxylových kyselin (například maleinandyrid a N-fenyl-maleinimid).

Tyto (ko)polymery jsou pryskyřičné, termoplastické a neobsahují kaučuk.

Zvláště výhodné jsou kopolymery D.1 styrenu a D.2 akrylonitrilu.

Dále jsou výhodné polystyren a α -methylpolystyren, popřípadě na jádře substituované alkylem a/nebo halogenem.

Tyto (ko)polymery jsou známy a je možno je vyrobit

radikálovou polymerací, zejména emulzní, suspenzní, roztokovou polymerací nebo polymerací ve hmotě. (Ko)polymery mají s výhodou molekulovou hmotnost $\bar{M}_w$ (hmotnostní průměr, stanoveno rozptylem světla nebo sedimentací) mezi 15 000 až 200 000.

Jako roubované polymery jsou vhodné jeden nebo více roubovaných polymerů z

- E.1 5 až 95, s výhodou 30 až 80 % hmotn. alespoň jednoho vinylmonomeru na
- E.2 95 až 5, s výhodou 70 až 20 % hmotn. jednoho nebo více roubovacích základů s teplotou skelného přechodu $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, zvláště výhodně $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Roubovací základ E.2 má obecně střední velikost částic (hodnotu d_{50}) 0,05 až 5 μm .

Monomery E.1 jsou s výhodou směsí

- E.1.1 50 až 99 hmotn. dílů vinylaromátů a/nebo na jádře substituovaných vinylaromátů (jako například styrenu, α -methylstyrenu, p-methylstyrenu, p-chlorstyrenu) a/nebo ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkylesterů kyseliny methakrylové (jako například methylmethakrylátu, ethylmethakrylátu) a
- E.1.2 1 až 50 hmotn. dílů vinylkyanidů (nenasycených nitrilů jako akrylonitrilu a methakrylonitrilu) a/nebo ($\text{C}_1\text{-C}_8$)-alkylesterů kyseliny (meth)akrylové (jako např. methylmethakrylátu, methylakrylátu, n-butylakrylátu, t-butylakrylátu) a/nebo derivátů (jako anhydridů a imidů) nenasyčených karboxylových kyselin (například maleinandrydrid a N-fenyl-maleinimid).

Výhodné monomery E.1.1 představují alespoň jeden

monomer zvolený ze skupiny zahrnující styren, α -methylstyren a methylnmethakrylát, výhodné monomery E.1.2 představují alespoň jeden monomer zvolený ze skupiny zahrnující akrylonitril, maleinanhydrid, methylnakrylát a methylnmethakrylát.

Zvláště výhodné monomery jsou E.1.1 styren a E.1.2 akrylonitril.

Vhodné roubovací základy E.2 pro roubované polymery jsou například dienové kaučuky, EP(D)M kaučuky, tedy na bázi etylen-propylenu, a popřípadě dienové, akrylátové, polyurethanové, silikonové, chloroprenové a ethylen-vinylacetátové kaučuky.

Výhodné roubovací základy E.2 jsou dienové kaučuky (např. na bázi butadienu, izoprenu atd.) nebo směsi dienových kaučuků nebo kopolymery dienových kaučuků nebo jejich směsí s dalšími kopolymerovatelnými monomery (např. podle E.1.1 a E.1.2), s pravidlem, že teplota skelného přechodu složky E.2 je $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, zvláště výhodně $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zvláště výhodný je čistý polybutadienový kaučuk.

Zvláště výhodné polymery jsou např. ABS-polymery (emulzní, suspenzní nebo ve hmotě polymerovaný ABS), jaké jsou popsány např. v DE-OS 2 035 390 (=US 3 644 574) nebo v DE-OS 2 248 242 (=GB 1 409 275) popř. v Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, sv. 19, 1980, str. 280 a dále.

Roubované polymery se vyrábí radikálovou polymerací, např. emulzní, suspenzní, roztokovou polymerací nebo polymerací ve hmotě, s výhodou emulzní polymerací.

Vhodné akrylátové kaučuky podle E.2 jsou s výhodou polymery z esterů kyseliny akrylové, popřípadě s až 40 % hmotn., vztaženo na E.2, jiných polymerizovatelných ethylenicky nenasyčených monomerů. K výhodným polymerizovatelným esterům kyseliny akrylové patří (C₁-C₈)-alkylestery, například methyl, ethyl, butyl, n-oktyl a 2-ethylhexylester; halogenalkylestery, s výhodou halogen-(C₁-C₈)-alkylestery, jako chlorethylakrylát, a směsi těchto monomerů.

Pro zesíťování mohou být kopolymerizovány monomery s více než jednou polymerizovatelnou dvojnou vazbou. Výhodné příklady zesíťujících monomerů jsou estery nenasyčených monokarboxylových kyselin se 3 až 8 atomy uhlíku a nenasyčených jednosytných alkoholů se 3 až 12 atomy uhlíku, nebo nasycených polyolů se 2 až 4 OH-skupinami a 2 až 20 atomy uhlíku, jako např. ethylenglykoldimethakrylát, alylmethakrylát; vícenásobně nenasyčené heterocyklické sloučeniny, jako např. trivinylní a trialylkyanurát; polyfunkční vinyl-sloučeniny, jako di- a trivinylbenzeny; ale také trialylfosfát a dialylyftalát.

Výhodné zesíťující monomery jsou alylmethakrylát, ethylenglykoldimethakrylát, dialylyftalát a heterocyklické sloučeniny, které mají alespoň 3 ethylenicky nenasycené skupiny.

Zvláště výhodné zesíťující monomery jsou cyklické monomery trialylkyanurát, trialylizokyanurát, triakryloylhexahydro-s-triazin, trialylbenzen. Množství zesíťujících monomerů je s výhodou 0,02 až 5, zejména 0,05 až 2 % hmotn., vztaženo na roubovací základ E.2.

V případě zesíťujících monomerů s alespoň 3 ethylenicky

nenasycenými skupinami je výhodné, jestliže jejich množství je menší než 1 % hmotn. roubovacího základu E.2.

Výhodné „jiné“ polymerizovatelné, ethylenicky nenasyčené monomery, které mohou vedle esterů kyseliny akrylové popřípadě sloužit k výrobě roubovacího základu E.2, jsou např. akrylonitril, styren, α -methylstyren, akrylamid, vinyl-(C₁-C₆)-alkylestery, methylmethakrylát, butadien. Výhodné akrylátové kaučuky jako roubovací základ E.2 jsou emulzní polymery, které vykazují obsah gelu alespoň 60 % hmotn.

Další vhodné roubovací základy podle E.2 jsou silikonové kaučuky s aktivními roubovatelnými místy, jaké jsou popsány v DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 a DE-OS 3 631 539.

Obsah gelu v roubovacím základu E.2 se stanovuje při 25 °C ve vhodném rozpouštědle (M.Hoffmann, H.Krömer, R.Kuhn, Polymeranalytik I a II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Střední velikost částic d_{50} představuje průměr, nad kterým a pod kterým leží vždy 50 % hmotn. částic. Může být stanoven pomocí ultracentrifugy (W.Scholten, H.Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250, 1972, 782-1796).

Polyfenylenether ve smyslu předloženého vynálezu je popsán například v EP-A 164 767.

K polyketonům popř. směsím polyketonů mohou být přimísena plnidla a výztužné látky, zejména minerální plnidla. Jako plnidla a výztužné látky mohou být použity např. kaolín, talek, wolastonit, skelná vlákna (včetně dlouhých a nekonečných skelných vláken, skelné tkaniny a

skelných rohoží), skleněné kuličky, uhličitan vápenatý, uhliková vlákna, aramidová vlákna nebo slída, přírodní vlákna nebo jejich směsi.

Plnidla se používají zpravidla v množství až 50 % hmotn., s výhodou 5 až 30 % hmotn., vztaženo na celkovou směs.

Tvarovací hmoty z polyketonu a směsí polyketonů mohou obsahovat obvyklá aditiva jako mazadla a separátory, nukleační činidla, antistatika, stabilizátory a barviva a pigmenty.

Pro získání vodivých tvarovacích hmot se mohou přidávat vodivé saze, uhliková vlákna, grafit, vodivé polymery, kovová vlákna, jakož i obvyklá aditiva pro zvýšení vodivosti.

Součásti karosérií motorových vozidel podle vynálezu popř. vnější díly karosérií z polyketonu nebo směsí polyketonů se vyrábí pomocí obvyklých technik zpracování plastů, jako například vstřikováním, vytlačováním, tepelným tvářením, hlubokým tažením, lisováním, svařováním, ražením, sintrováním, lisofoukáním, vstřikováním plynu nebo kombinací těchto technik.

K tomu se polyketon popř. s další složkou či složkami směsi obvyklým způsobem mísí s obvyklými plnidly, výztužnými látkami a/nebo aditivy, a používá se buď přímo k výrobě polotovaru (například desek, fólií, profilů) popř. tvarových součástí (součástí karosérie motorových vozidel) podle vynálezu obvyklými technikami zpracování plastů, nebo se při zvýšených teplotách, s výhodou 200-350 °C, v obvyklých agregátech jako například extruderech, hnětačích nebo dvoušnekových extruderech tavením kompaunduje na

termoplastické tvarovací hmoty a následně například granulují. Granulát z polyketonu popř. směsí polyketonů se obvyklými technikami zpracování plastů, které byly vyjmenovány výše, dále zpracovává na polotovary (desky, fólie, profily) popř. tvarové součásti (součásti karosérií motorových vozidel) podle vynálezu. Polotovary se zpracovávají obvyklými technikami jako například tepelným tvářením na součásti karosérií motorových vozidel podle vynálezu.

Součásti karosérií motorových vozidel z polyketonů popř. směsí polyketonů se mohou nacházet také v kombinaci s dalšími materiály jako například kovem nebo plastem. Po lakování součástí karosérie motorového vozidla se mohou lakové vrstvy nacházet přímo na tvarovací hmotě z polyketonu popř. směsí polyketonů a/nebo na materiálech použitých v kombinaci.

Směsi z polyketonů, další složky či složek směsi, plnidel, výztužných látek a/nebo aditiv, popř. tvarovací hmoty z polyketonů nebo směsí polyketonů, popř. polotovary z polyketonů nebo směsí polyketonů, podle vynálezu, mohou být za pomoci obvyklých technik pro spojování a sdružování více složek nebo částí, jako například koextruze, povlékání fólií, sendvičového vstřikování, podlisování, podražení, nastříkání vnitřních částí, vícesložkového vstřikování, svařování, lisování, lepení, stavení, sešroubování nebo spojení svorkami, použity v kombinaci s jinými materiály, nebo samotné pro výrobu součástí karosérií motorových vozidel.

Jako součásti karosérií motorových vozidel je možno uvést zejména blatníky, nárazníky, záďové dveře, víko kufru, obložení dveří, kryt motoru, střecha, mřížka chladiče, vnější zrcátka.

Příklady provedení vynálezu

V příkladech byly použity následující složky

A) Polyketon:

Lineární střídavý terpolymer oxidu uhelnatého, ethylenu a propylenu (Carilon® DP P1000, Shell International chemicals Ltd., London, UK)

B) Polyketon/ABS:

95 % hmotn. Carilon® DP P1000 a 5 % ABS

Polyketon:

Carilon® DP P1000, Shell Int. Chem. Ltd.

ABS-roubovaný kaučuk:

Prostřednictvím emulzní polymerace iniciované peroxodvojsíranem draselným za použití kaučukové směsi (50 % hmotn. kaučuku (polybutadienu) ve formě latexu se středním průměrem částic d_{50} 280 nm a s obsahem gelu 53 % hmotn., a 50 % hmotn. kaučuku (polybutadienu) ve formě latexu se středním průměrem částic d_{50} 420 nm a s obsahem gelu 85 % hmotn.) vyrobený roubovaný kaučuk s obsahem kaučuku 50 % hmotn. a 50 % hmotn. roubované obálky vytvořené roubovací polymerací směsí 27 % hmotn. dílů akrylonitrilu a 73 hmotn. dílů styrenu.

Mísení polyketonu a kaučuku bylo prováděno v extruderu typ ZSK32 při 220 až 240 °C.

C) Polyketon TPU:

95 % hmotn. Carilon®DP P1000 a 5 % hmotn. TPU

Polyketon:

Carilon®DP P1000 (viz A)

Termoplastický polyurethan (TPU):

Desmopan®385, Bayer AG, Leverkusen, Německo

(na bázi poly-butandiol-1,4-adipátu, butan-1,4-diolu, methylen difenyldiizokyanátu)

mísení polyketonu a TPU bylo prováděno v extruderu typu ZSK 32/1 při 220 až 240 °C.

D) PBT:

Pocan®B1300, Bayer AG, Leverkusen. Německo

E) PPO/PA (směs polyfenylenether/polyamid):

Noryl®GTX964, General Electric Plastic, Pittsfield, USA.

F) Směs s modifikovanou rázovou houževnatostí

Pocan KU 2-7912, Bayer AG, Leverkusen. Německo

Tvarová tělesa potřebná pro zkoušky byla vyrobena na vstřikovacím lisu typu Arbug 320-210-500 při teplotách hmoty a formy doporučených výrobcí termoplastů.

Dynamicko-mechanická měření komplexního torzního modulu byla prováděna za pomoci oscilačních torzních zkoušek v závislosti na teplotě při frekvenci 1 Hz na zkušebních tyčích 80*10*4 mm³ na přístroji RDS II firmy Rheometrics. Torzní modul G' vypovídá o tuhosti a slouží jako míra tepelné tvarové stability a rozměrové stability. Torzní modul G' asi 80-100 MPa při příslušné teplotě vypalování laku se pokládá za dostatečný pro lakování součástí karosérií motorových

vozidel bez deformace.

Chování při rázovém namáhání bylo testováno při zkouškách biaxiálním průrazem podle normy ISO 6603-2 na 60mm kruhových destičkách o tloušťce 3 mm.

Modul pružnosti byl měřen trhacími zkouškami podle normy ISO 527,2 na tyčích s rameny.

Lakovatelnost byla testována standardními postupy odborníkově známými.

Povrchy tvarových součástí byly vizuálně hodnoceny.

Tabulka 1

	Příklad 1	příklad 2	Příklad 3	Srovnávací příklad 1	Srovnávací příklad 2	Srovnávací příklad 3
	Polyketon	Polyketon /ABS	Polyketon /TPU	PBT	PPO/PA	PC/ PBT-směs
Torzní modul G' při 160°C (MPa)	176	102	122	75	208	14
Torzní modul G' při 180°C (MPa)	129	80	95	57	178	10
přechod houževna- tost/křeh- kost při biaxiál- ním průrazu (°C)	asi -30	asi -35	asi -35	asi 0	asi -15	asi -35
Modul pružnosti při 22 °C (MPa)	1950	1800	1400	2700	2000	2200
Lakova- telnost	ano	ano	ano	ano	ano	ano
Povrch	třída A	třída A	třída A	třída A	třída A	třída A

V případě polyketonu a PBT se jedná o částečně

08.04.01

krystalické termoplasty. Ačkoliv teplota skelného přechodu polyketonu, asi 12 °C, leží pod pokojovou teplotou, jeho tuhost (torzní modul) při vysokých teplotách je podstatně vyšší než je tomu u PBT a jiných srovnatelných částečně krystalických termoplastů. Polyketon proto vykazuje oproti jiným typickým částečně krystalickým termoplastům dostatečnou tepelně tvarovou stálost pro in-line a on-line lakovatelné součásti karosérií motorových vozidel. Ve srovnání s PBT a směsmi PPO/PA vykazuje polyketon, s přechodem houževnatost/křehkost asi -30 °C, zřetelně lepší rázovou houževnatost při nízkých teplotách. V případě směsi PC/PBT se jedná o typický směsný systém pro off-line lakovatelné součásti karosérií motorových vozidel s velmi dobrou houževnatostí při nízkých teplotách, avšak se zcela nedostatečnou tepelně tvarovou stálostí pro in-line nebo on-line lakování. Příklady polyketon/ABS a polyketon/TPU ukazují, že výhodné vlastnosti polyketonů pro in-line a on-line lakovatelné součásti karosérií je možné získat také s polyketonovými směsmi.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka v.r.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Součásti karosérií motorových vozidel na bázi termoplastických polyketonů.
2. Součásti karosérií motorových vozidel na bázi termoplastických polyketonů a jejich směsí s jinými termoplasty zvolenými z alespoň jednoho termoplastu ze skupiny zahrnující polyalkylentereftaláty, termoplastické vinylové (ko)polymery, roubované polymery, polyolefiny a/nebo termoplastické elastomery.
3. In-line lakovatelné součásti karosérií motorových vozidel podle nároku 1 nebo 2.
4. On-line lakovatelné součásti karosérií motorových vozidel podle nároku 1 nebo 2.
5. Součásti karosérií motorových vozidel podle kteréhokoli předcházejícího nároku, přičemž termoplastické polyketony a jejich směsi obsahují plnidla a/nebo výztužné látky, a popřípadě alespoň jedno aditivum zvolené ze skupiny zahrnující mazadla a separátory, nukleační činidla, antistatika, stabilizátory, barviva a pigmenty, a aditiva pro zvýšení vodivosti.
6. Použití termoplastických polyketonů, popřípadě ve směsi s jinými termoplasty a dalšími přísadami, pro výrobu součástí karosérií motorových vozidel.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všeťečka v.r.