



ESPAÑA

(12) ES	(11) NUM. RO. 482.468	(19) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION 13-7-79		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con lo que figura en la presente memoria y en el contenido de la memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 924.360	(32) FECHA 13-7-78	(19) PAIS E.U.A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(31) CLASIFICACION INTERNACIONAL B29H 3/00, 7/00/B60R 13/00	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPONENTES RETICULADOS DE CARROCERIA DE AUTOMOVILES"		
(71) SOLICITANTE (ES) EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY (U.S. 924.360)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE P.O. Box 390, Florham Park, Nueva Jersey 07932, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES) Lawrence Spenadel y Sholom A. Banks		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 72.283)		

ABV/.

Esta invención se refiere a un procedimiento de producción de componentes resilientes y reticulados de carrocerías de automóviles, que tienen un recubrimiento superficial curado. Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento de producción de componentes resilientes de carrocerías de automóviles adecuados para uso como tableros de instrumentos, complementos de parachoques, parrillas y similares, a partir de una composición termoplástica elastómera moldeable por inyección o extruible, que está exenta de agentes vulcanizantes añadidos tales como compuestos reactivos de azufre, quinonas, compuestos halogenados y resinas reactivas de agentes inductores de radicales libres, tales como peróxidos y compuestos azoicos.

Del modo más particular, esta invención se refiere a un procedimiento de producción de componentes de carrocerías de automóviles, que comprende: fabricar un componente no curado por moldeo por inyección, termoconformado, estampación a partir de una lámina conformada, o procedimientos de fabricación bien conocidos en la técnica, comprendiendo una composición una mezcla uniforme de uno o más interpolímeros que comprenden etileno y propileno, uno o más homopolímeros de una alfa-olefina de C_2 a C_6 , uno o más monómeros vinílicos o alílicos multifuncionales, y opcionalmente una cantidad de una o más formas de estructura media a alta de negro de humo, suficiente, tanto para reforzar el componente como para hacer eléctricamente conductor al componente fabricado; aplicar un recubrimiento superficial decorativo curable por radiación al componente no curado, preferiblemente por medios electrostáticos; y simul-

táneamente curar el recubrimiento superficial y reticular la composición que comprende el componente fabricado exponiendo el componente recubierto a una radiación ionizante de alta energía.

5 Recientemente, la necesidad de lograr una mayor economía de combustible en el funcionamiento de automóviles ha conducido a la producción de coches de menor tamaño, y a que los fabricantes de automóviles disminuyan el peso de los automóviles sustituyendo el acero, particularmente en la carrocería, por aleaciones metálicas ligeras y composiciones polímeras. Actualmente, las compañías de automóviles están desarrollando estructuras elastómeras (tableros de instrumentos o de protección) para los extremos frontal y trasero de los automóviles para sustituir los actuales parachoques de acero, las parrillas de los radiadores, y similares. Se requiere que estas estructuras se deformen por flexión ante un impacto, en conjunción con dispositivos de absorción de energía, y recuperen, sin daño, su forma original cuando dejan de aplicarse las fuerzas distorsionantes. Además, la estructura tiene que aceptar fácilmente la pintura, y la superficie acabada debe tener una adecuada resistencia a la intemperie y mostrar un mínimo de señales o arañazos tras el impacto y la recuperación.

15
20
25 Los componentes de carrocería resilientes adecuados y comercialmente aceptables, no sólo han de poder aceptar métodos de producción masiva, por ejemplo por técnicas convencionales de moldeo por inyección, sino que el producto acabado tiene que poseer las propiedades físicas necesarias de alta rigidez a la flexión, alta resistencia a la

tracción, dureza, capacidad para recuperar rápidamente su estado original cuando se deforman, y ser resistentes al rayado y al rasgado. Además, las estructuras de tableros de instrumentos o de protección pueden acabarse también aplicando un recubrimiento superficial decorativo por medios electrostáticos; tales estructuras deben ser eléctricamente conductoras y no han de sufrir deformación durante la operación de curado de la pintura.

Se están usando normalmente dos tipos principales de composiciones polímeras para la fabricación de componentes resilientes de carrocería. El primer tipo se ilustra por la patente de los EE.UU. nº 3.915.928, en la que la composición comprende una mezcla moldeable por inyección de un copolímero cristalino de etileno y propileno, o un terpolímero de etileno, propileno y una diolefina no conjugada; carbono; de alrededor de 5 a alrededor de 30 por ciento en peso de fibras de vidrio cortadas; y agentes vulcanizantes basados en azufre. La presencia de las fibras de vidrio en la composición puede dar como resultado una abrasión de las superficies del molde, y las piezas moldeadas con esta composición muestran rayas de "huellas" óbidas a la alineación de las fibras de vidrio en la superficie. Como resultado, las piezas han de ser habitualmente lijadas y pulidas antes de pintarlas, con el fin de producir tableros de automóviles aceptables.

En el segundo tipo, en el que el producto final es un poliuretano microcelular, descrito en un escrito de Prepelka y Wharton, "Reaction Injection Molding in the Automotive Industry", Journal of Cellular Plastics, p. 87, marzo/abril 1975, el coste de los componentes que cons-

tituyen la composición es más alto que el coste de los elastómeros basados en hidrocarburos, y la producción de las estructuras de poliuretanos requiere equipos y prensas especializados de dosificación y mezclado.

5 Más recientemente, se han producido componentes resilientes de carrocerías de automóviles a partir de una composición, y por medio de un procedimiento en el que una primera mezcla de interpolímeros cristalinos compuesta de etileno y propileno, un polietileno de baja densidad, y
10 carbono, se mezcla uniformemente para formar una segunda mezcla con uno o más monómeros vinílicos o alílicos y un tipo particular de un peróxido orgánico, a una temperatura inferior a 130°C, y dicha segunda mezcla se moldea por inyección y se reticula en el molde a temperatura elevadas.

15 La reticulación de polímeros termoplásticos y elastómeros por exposición a una radiación ionizante de alta energía es antigua en la técnica. Son patentes de los EE.UU. y bibliografía recientes que ilustran la técnica: las patentes de los EE.UU. 3.911.202, 3.988.227, 3.990.479,
20 y los artículos en Modern Plastics, p. 55 (1974); T. G. Mysiewicz; Plastics Technology, p. 51 (1977); Business Week, p. 38B, 11 julio 1977; Morganstern & Becker, "The Technology and Economics of Radiation Curing", División de Caucho, A.C.S. Cleveland, Ohio, mayo 1975; R.F. Grossman "Compounding for Radiation Cross-Linking", 1ª Reunión
25 Internacional sobre Tratamiento por Radiación, Puerto Rico, mayo 1976; Smidle, "Radiation", Rubber & Plastics News, 13, 19 de sept. 1977; "Radiation Processing Branches Out", Modern Plastics, octubre 1976; y Bohm y otros, "Comparison of Radiation and Sulfur Cured Elastomers", Radiation Dyna-

30

08089

mics, Inc. Publication 1976.

El curado de recubrimientos decorativos aplicados a sustratos vulcanizados por exposición a una radiación ionizante de alta energía también es antiguo en la técnica. Son patentes y bibliografía que ilustran la técnica: las patentes de los EE.UU. 3.773.638, 3.809.569 y 3.560.245; las patentes Británicas 1.182.079, 1.264.579, y los artículos de S.E. Young, "The Curing of Organic Coatings By High Energy Radiation Processes", en *Progress in Organic Coatings* 4, 225-49 (1976), y J.C. Mileo "Coating Compositions Crosslinkable by Electronic Bombardment" *Rev. Inst. Franc. Petrole* 31, 665-85. (1976).

Esta invención se refiere a un procedimiento, y al producto hecho por dicho procedimiento, para producción de componentes resilientes y reticulados de carrocerías de automóviles que tienen un recubrimiento superficial curado, adecuados para uso en tableros de instrumentos o de protección de automóviles, que comprende:

(a) formar un componente, como por ejemplo por moldeo por inyección, a partir de una composición compuesta de una mezcla uniforme de interpolímeros elastómeros no vulcanizados seleccionados de copolímeros cristalinos o semicristalinos de etileno y propileno y terpolímeros cristalinos o semicristalinos de etileno, propileno y una diolefina no conjugada de C_6 a C_{10} , y mezclas de dichos copolímeros y terpolímeros; uno o más homopolímeros de una alfa-olefina de C_2 a C_6 y sus mezclas; uno o más monómeros vinílicos o alílicos multifuncionales; y opcionalmente de alrededor de 0,5 a alrededor de 150 partes de una forma de estructura baja a alta de carbono, tal como negro de humo,

por cien partes en peso de dicha composición, estando dicha composición sustancialmente exenta de reactivos adicionales que inducen la reticulación o vulcanización;

5 (b) aplicar a dicho componente, preferiblemente por medios electrostáticos, un recubrimiento superficial curable por radiación, y

(c) reticular simultáneamente la composición que comprende el componente y curar el recubrimiento superficial exponiendo el componente recubierto a una radiación ionizante de alta energía.

10 Si se usa negro de humo para mejorar la resistencia de dicha composición a la degradación por radiación ultravioleta (UV), se emplea de alrededor de 0,5 partes de unas formas de baja a alta estructura de dicho negro de humo por cien partes en peso de dicha composición. En
15 aplicaciones en las que ha de aplicarse un recubrimiento superficial por medios electrostáticos, se emplean de alrededor de 15 a alrededor de 150 partes de una forma de media a alta estructura de dicho negro de humo por cien partes en peso de dicha composición.

20 Los productos hechos por el procedimiento de esta invención son particularmente útiles en el campo de la industria del automóvil para tableros de instrumentos o de protección, por ej. complementos de parachoques y parrillas; en tales aplicaciones, el recubrimiento superficial
25 puede ser decorativo, así como funcional.

A. Polímeros

1. Elastómeros

30 Los copolímeros elastómeros de etileno y propi-

lano que son útiles para el procedimiento y los productos de esta invención contienen de alrededor de 35 a alrededor de 90 por ciento en peso de etileno, preferiblemente de 55 a 85 por ciento en peso de etileno; tiene un contenido cristalino en el intervalo de alrededor de 0 a 40 por ciento en peso, tienen pesos moleculares promedios en número (\bar{M}_n) de alrededor de 35.000; una distribución de pesos moleculares, indicada por la relación de peso molecular promedio (\bar{M}_w) a (\bar{M}_n) de alrededor de 25; y una viscosidad Mooney, ML(1+8) a 127°C en el intervalo de alrededor de 10 a alrededor de 40, preferiblemente 13 a 27.

Los terpolímeros elastómeros útiles de etileno, propileno y una diolefina no conjugada de C_6 a C_{10} , de los que son ejemplos no limitativos el 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno y dicitlopentadieno, contienen de alrededor de 35 a 90 por ciento en peso de etileno, de alrededor de 0,5 a 5,0 por ciento en peso de diolefina no conjugada, un \bar{M}_n en el intervalo de alrededor de 15.000 a alrededor de 80.000, una relación \bar{M}_w/\bar{M}_n en el intervalo de alrededor de 2,5 a 30, un contenido cristalino en el intervalo de alrededor de 0 a 40 por ciento en peso, y viscosidades Mooney, ML(1+8) a 127°C, en el intervalo de alrededor de 10 a 20. (\bar{M}_w y \bar{M}_n determinados por cromatografía de permeación de gel, GPC, método bien conocido en la técnica).

El contenido de etileno de los elastómeros puede determinarse por el método de Gardner, Cozewith y Ver Strate, Rubber Chem. and Tech. 44, 1015 (1971). La cristalinidad puede determinarse por el método de Ver Strate y Wilchinsky, J. Polymer Sci. A-2, 9, 127 (1971). Baldwin y Ver Strate han publicado una revisión general que abarca

la preparación, las propiedades físicas y una enumeración de polímeros disponibles en el comercio: "Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene", Rubber Chem. and Tech. 45, 710-681 (1972).

5

2. Homopolímeros de alfa-olefinas

Los homopolímeros adecuados para uso en la invención son homopolímeros de alfa-olefina de C_2-C_6 . Los ejemplos no limitativos de polialfaolefinas que son adecuados para la práctica de esta invención incluyen el polietileno de alta y baja densidad, polipropileno, polibuteno-1, poli(-4-metil-penteno-1) y sus mezclas. Se prefiere el polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,92 g/cc o menos y un índice de fluidez en el intervalo de alrededor de 0,5 a alrededor de 25, preferiblemente 12 a 22; y el polipropileno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido en el intervalo de alrededor de 0,5 a 20, preferiblemente alrededor de 5 a alrededor de 14, medido por el método ASTM D-1238-65T (Cond. L).

10

15

20

B. Monómeros vinílicos y alílicos multifuncionales

Los ejemplos no limitativos de monómeros vinílicos y alílicos que son adecuados para la práctica de esta invención incluyen los monómeros que tienen dos o más grupos vinílicos o alílicos tales como divinil-benceno, trivinil-benceno, 2,3-divinil-piridina, divinilsulfona, 2,5-divinil-6-metilpiridina, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de 1,2-propanodiol, maleato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, y cianurato de trialilo. Se prefiere el

25

30

08089

trimetacrilato de trimetilolpropano.

C. Negro de humo

5 Los negros de humo adecuados para la práctica de esta invención incluyen los negros de estructura media a alta que son capaces de reforzar la estructura reticulada, y que cuando se usan en una cantidad igual a alrededor de 15 a 150 partes en peso por 100 partes de dicha composición dan componentes que tienen suficiente conductividad eléctrica para permitir recubrir el componente no curado por medios electrostáticos.

10 En aplicaciones en las que no se usa un recubrimiento electrostático puede añadirse opcionalmente un negro de humo de estructura baja e alta con el fin de que actúe como absorbente de radiación ultravioleta (UV), como es conocido en la técnica. En tales aplicaciones, dicho negro de humo se usa en una cantidad igual a alrededor de 0,5 a alrededor de 14 partes, preferiblemente alrededor de 1 a 5 partes en peso por 100 partes de dicha composición.

15 Los negros de humo útiles pueden caracterizarse además por tener una superficie específica al nitrógeno en el intervalo de alrededor de 30 a 1000 metros cuadrados por gramo y una absorción de DBP (ftalato de dibutilo) (ASTM D-2414) de alrededor de 60 a 350 ml por 100 gramos. Son ejemplos no limitativos de negros adecuados los tipos, según ASTM D-2516, N-100 y N-200, y las calidades N-326, N-330, N-339, N-347, N-351, N-440, N-472, N-539, N-550, N-650, N-660, N-762, N-765, y el Ketjen Blanck EC, un negro de humo eléctricamente muy conductor obtenible de la

Armak Co., (Division de Arizona Inc.).

D. Recubrimientos superficiales curables por
radiación

5 Un gran número de recubrimientos superficiales curables por radiación, que pueden aplicarse por pintado por pulverización sobre sustratos no conductores eléctricamente, o por medios electrostáticos sobre sustratos conductores eléctricamente, se han descrito en patentes y
10 descrito ampliamente en la bibliografía científica y comercial, de la que una muestra se ha indicado en las citas de la técnica anterior. Se prefieren los recubrimientos acrílicos, de poliéster insaturado, de poliuretano y epoxídicos pigmentados de alto contenido de sólidos, que
15 no sólo curan por exposición a la radiación, sino que se injertan sobre el sustrato cuando se exponen a una radiación ionizante.

E. Composiciones curables por radiación preferidas
das

20 Las composiciones moldeables por inyección, curables por radiación, que son adecuadas para la producción de componentes de automóviles por el procedimiento de esta invención comprenden una mezcla uniforme de 100 partes en peso de un interpolímero elastómero seleccionado de copolímeros de etileno y propileno que contienen
25 de alrededor de 35 a alrededor de 90 por ciento en peso de etileno, y que tienen un contenido cristalino en el intervalo de alrededor de 0 a alrededor de 40 por ciento en peso, y terpolímeros de etileno, propileno y una diolefina no conjugada de C₅ a C₁₀ que contienen de alrede-

30

5 dor de 35 a 90 por ciento en peso de etileno, y que tienen un contenido cristalino en el intervalo de alrededor de 0 a 40 por ciento en peso; de alrededor de 50 a alrededor de 150 partes en peso de un homopolímero de una alfa-olefina seleccionada del grupo que consta de polietileno que tiene una densidad de 0,92 g/cc o menos y un índice de fluidez en el intervalo de alrededor de 0,5 a 25, preferiblemente 12 a 22, y polipropileno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido en el intervalo de
10 alrededor de 0,5 a 20, preferiblemente alrededor de 5 a 14; de alrededor de 15 a 150 partes en peso de un negro de humo de estructura media a alta, teniendo dicho negro de humo una superficie específica al nitrógeno en el intervalo de alrededor de 30 a 1.000 metros cuadrados por
15 gramo y una absorción de DBP (ASTM D-2414) de alrededor de 60 a alrededor de 350 ml por 100 gramos; y de 1 a 20 partes en peso de un monómero vinílico o alílico multifuncional, preferiblemente dimetacrilato de etilenglicol o trimetacrilato de trimetilolpropano.

20 Opcionalmente, pueden añadirse plastificantes, agentes de desmoldeo y antioxidantes a la composición, para facilitar el mezclado y el moldeo y para estabilizar el componente moldeado frente a la degradación.

25 F. Condiciones del procedimiento

Contrariamente a los procedimientos de la técnica anterior para la producción de componentes de carrocería de automóviles empleando composiciones polímeras que contienen agentes vulcanizantes tales como compuestos de
30 azufre, o agentes inductores de radicales libres, tales

como peróxidos y compuestos azoicos, que requieren mezclar la composición a bajas temperaturas con el fin de evitar una reticulación prematura, las composiciones útiles en el procedimiento de la presente invención están exentas de agentes añadidos de dichos agentes vulcanizantes o inductores de radicales libres, y los componentes que comprenden la composición preferida pueden mezclarse a temperaturas usadas convencionalmente en la industria de caucho y plásticos.

Los polímeros pueden transformarse en un concentrado en un mezclador Banbury a una temperatura superior al punto de fusión cristalino de los polímeros empleados, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de alrededor de 180°C a 200°C, y después añadirse el negro de humo y dispersarse uniformemente a la misma temperatura, seguido de los plastificantes, agentes de desmoldeo y antioxidantes, cuando se usan. Se añade finalmente el monómero vinílico o alílico multifuncional, a una temperatura inferior al punto en que tendría lugar una volatilización excesiva de monómeros de bajo punto de ebullición. Por conveniencia en el posterior moldeo por inyección, la composición puede extruirse y transformarse en nódulos.

El moldeo por inyección de la composición puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre alrededor de 100°C y 225°C, a presiones en el intervalo de 7 a 210 kg/cm², dependiendo de la reología de la composición, en un molde mantenido a una temperatura en el intervalo de alrededor de 10°C a 90°C, temperatura a la que el componente moldeado se retira fácilmente del molde sin encontrar-

se con la inferior resistencia al desgarro en caliente de los componentes reticulados o vulcanizados que se moldean por inyección en moldes mantenidos a temperaturas en el intervalo de alrededor de 180° a 210°C.

5 El componente moldeado no curado tiene una superficie lisa que no requiere lijado ni pulido antes del recubrimiento, que puede hacerse por medios de pulverización o electrostáticos usando un recubrimiento superficial curable por radiación; si se prefiere, dicho recubrimiento
10 puede ser decorativo.

El componente moldeado y el recubrimiento superficial se curan después simultáneamente sometiendo el componente recubierto a una radiación ionizante en el intervalo de 2,5 a 30 megarrads (Mrads).

15

G. Reticulación por radiación

Hay disponible en el mercado un equipo de radiación por haz de electrones en una diversidad de diseños básicos, voltajes y corrientes procedentes de varios fabricantes. Se ha publicado una revisión de los tipos de equipo y los suministradores en los artículos enumerados en la sección de la técnica anterior de la presente Memoria.

20

H. Propiedades

25 Las composiciones adecuadas para la producción de tableros de instrumentos o protección para automóviles por técnicas de moldeo por inyección han de poseer una reología que permita la fabricación de estructuras que pueden ser de hasta 170 cm. por 80 cm por 1 cm. Cuando se
30 intenta moldear elastómeros por inyección tienen que usarse

30

presiones muy altas, contrariamente a los termoplásticos, ya que por norma general los elastómeros tienen una viscosidad mucho más alta que los termoplásticos a la misma temperatura. Las dificultades del uso de elastómeros en la producción de tableros de automóviles se hacen mayores porque se requiere que las estructuras de los tableros de protección tengan una alta resistencia a la flexión. El conseguir una alta resistencia a la flexión con la mayoría de los elastómeros requiere usualmente que los elastómeros se mezclen con grandes cantidades de cargas reforzantes. La adición de cargas aumenta la viscosidad del elastómero mezclado, de modo que el uso del moldeo por inyección para la fabricación requiere presiones de inyección inalcanzablemente altas en la práctica. El uso de cargas que no aumentan apreciablemente la viscosidad de la masa de elastómero mezclada produce estructuras que no cumplen las propiedades físicas requeridas. Los intentos de obtener la rigidez necesaria por incorporación de una cantidad sustancial de fibra de vidrio no han sido demasiado satisfactorios, ya que la pieza moldeada muestra usualmente la huella de flujo de la fibra de vidrio sobre su superficie y la pieza requiere mucho lijado y pulido antes del pintado.

Un objeto fundamental de esta invención es un procedimiento de producción de componentes reticulados de carrocerías de automóviles que tienen un recubrimiento superficial curado, a partir de composiciones elastómeras-termoplásticas, en el que las composiciones no curadas poseen una reología adecuada para la fabricación de tableros de automóviles por técnicas de molde por inyección, y aplicando después un recubrimiento superficial curable por ra-

5 diación y simultáneamente curando el recubrimiento superficial y reticulando el componente moldeado sometiénolo a una radiación ionizante de alta energía; el componente recubierto tiene un módulo de flexión en el intervalo de alrededor de 1.400 a 2.100 kg/cm² a temperatura ambiente, y en estado no curado, antes del pintado, tiene una conductividad eléctrica adecuada para pintarlo por medios electrostáticos.

10 Se ha encontrado ahora en la invención que una mezcla uniforme de uno o más polímeros elastómeros que comprenden etileno y propileno; uno o más homopolímeros de una alfa-olefina de C₂ a C₆; uno o más monómeros vinílicos o alílicos multifuncionales; y un negro de humo de estructura media a alta en una cantidad suficiente para hacer electrostáticamente conductor a un componente 15 moldeado no curado hecho de la mezcla, posee una tecnología que permite moldear la mezcla por inyección, a través de pequeños orificios, a una cavidad de un molde a temperaturas y presiones usadas convencionalmente en la industria de moldeo por inyección, y, cuando se recubre con un recubrimiento curable por radiación y se cura y reticula por 20 medio de una radiación ionizante de alta energía posee un acabado superficial y una resistencia a la flexión adecuadas para uso en la fabricación de componentes de carrocerías de automóviles.

25 En las composiciones de la técnica anterior que comprenden un homopolímero termoplástico de una alfa-olefina, un elastómero que comprende etileno y propileno, y un agente de reticulación de peróxido, la elección de 30 dicho homopolímero termoplástico de una alfa-olefina es-

tá limitada en general al polietileno de baja densidad dado su bajo punto de fusión, y se excluye el uso de polipropileno ya que sufre una escisión de cadena en presencia de peróxidos. Por el contrario, en el procedimiento de la presente invención pueden emplearse polietileno de densidad intermedia y superior y polipropileno.

El producto que se obtiene a partir de una mezcla de un polímero elastómero de etileno-propileno con un homopolímero termoplástico tal como polietileno de baja densidad en el que la mezcla se ha reticulado con un agente inductor de radicales libres, tal como un peróxido, es diferente del producto obtenido cuando la misma mezcla se reticula por medio de radiación de alta energía. En el caso de las mezclas reticuladas con peróxido, la reticulación tiene lugar a una temperatura que es superior al punto de fusión cristalino de cualquiera de los polímeros, con la correspondiente disminución de la cristalinidad y el punto de fusión. La mezcla reticulada por irradiación se reticula a una temperatura muy inferior al punto de fusión cristalino, con lo que el carácter cristalino de los polímeros, no sólo se conserva en gran parte, sino que el producto irradiado muestra una mayor resistencia al ataque de agrietamiento por tensiones.

Aunque las propiedades físicas deseadas en los tableros de automóviles no se ha indicado finalmente por los fabricantes, la estimación más exacta posible de los requerimientos de propiedades, según la información publicada, es como sigue:

TABLA IPROPIEDADES FISICAS DE TABLEROS DE AUTOMOVILES

	<u>Propiedad</u>	<u>Requerimiento</u>
5	Resistencia a la tracción en el punto de fallo, kg/cm ² (ASTM D-638)	105 mín
	Alargamiento final, % (ASTM D-638)	150 mín.
	Resistencia al rasgado, kg/cm ² (ASTM D-624)	21 mín.
10	Módulo de flexión, kg/cm ² (ASTM D-790)	
	a -28°C	7.000 máx
	a 23°C	1.400-2.100
	a 70°C	490 mín
15	Deformación por flexión, (d) Ensayo Chevrolet CTZ-ZZ003	
	Grados al cabo de 5 minutos	15 máx
	Alabeamiento térmico, ensayo Chevrolet CTZ-ZZ006 (b)	
	cm. a 121°C	4 máx
20		
25		
30		

Notas: (d) El ensayo Chevrolet de recuperación a la flexión de materiales elastómeros, CTZ-ZZ003, mide la capacidad de un material elastómero para recuperar su posición después de haberse doblado 180 grados alrededor de un mandril de 12,7 mm. a temperatura ambiente. Es esencial una buena recuperación de las estructuras de tableros después del impacto. Una muestra moldeada por inyección que mide 127 mm x 12,7 mm x 3,17 mm se dobla en 180° y se mide el ángulo de recuperación al cabo de 5 minutos. Una probeta que vuelve a su posición original tiene una

deformación por flexión de 0 grados, mientras que una muestra que sólo vuelve hasta la mitad del camino hasta su posición original tiene una deformación por flexión de 90 grados.

5 (b) El ensayo de alabeamiento Chevrolet de materiales elastómeros a alta temperatura CTZ-ZZ006 mide el alabeamiento desde la horizontal, en cm., de una probeta moldeada por inyección, que mide 152 mm x 25,4 mm x 3,2 mm, sujeta con un saliente de 10,2 cm, y calentada a una temperatura especificada en una estufa de aire caliente circulante durante 1 hora.

10 Esta invención se comprenderá mejor haciendo referencia a los ejemplos siguientes, que incluyen realizaciones preferidas de la presente invención.

15

EJEMPLO 1

Cincuenta partes en peso de un copolímero de etileno-propileno que comprendía 65 por ciento en peso de etileno y tenía un contenido cristalino de 11,5 por ciento en peso, un \bar{M}_n de 35.000 y una viscosidad Mooney (1+8) a 127°C de 27, se transformó en un concentrado, en un mezclador, Barbury a 180°C y durante 5 minutos, con 50 partes en peso de un polietileno de baja densidad que tenía un índice de fluidez de 21, 50 partes en peso de un negro de humo horno de usos generales de alta estructura, y 0,2 partes en peso de estearato de zinc. La mezcla se enfrió a alrededor de 130-150°C, y se dispersaron en la mezcla 2,5 partes en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano.

25

Usando la composición anterior, se moldearon por inyección probetas de ensayo que medían 15,2 cm x 2,5

30

08089

cm x 3,2 mm, en una máquina Boy de moldeo por inyección (vendida por Boy Machine Inc., Plainview, N. York) que tenía una capacidad de 140 g, y que estaba equipada con tornillo alternativo y un cierre de 100 ton. Las condiciones durante la operación de moldeo eran las siguientes:

5

Temperaturas en el cilindro:

	Zona de detrás	221°C
	Centro	221°C
10	Delante	221°C
	Boquilla	250°C
	Temperatura del molde	23°C
	Presión de inyección	45,5 kg/cm ²
15	Contrapresión en el cilindro (presión de retroceso)	7 kg/cm ²

Las probetas de ensayo eran fácilmente extraíbles del molde, y se acondicionaron a temperatura ambiente durante 24 horas antes de someter las muestras a radiación.

20

Las probetas de ensayo moldeadas por inyección se irradiaron a incrementos de 2,5 megarrads (Mrads), dirigiéndose la radiación hacia una de las superficies de cada probeta, en dosificaciones totales de 5,0, 10, 15 y 30 Mrads, por medio de un Dynamitron de la Radiation Dynamics, Inc. Este acelerador de haz de electrones tiene su alto voltaje de corriente continua desarrollado por medio de rectificadores en cascada alimentados por un oscilador de radiofrecuencia. La fuente de electrones es un cátodo termiónico. Se usó en estos ensayos una máquina de 3,0 Mev y 25 MA. Las resistencias a la tracción de las muestras

25

30

EJEMPLO 2

5 Cincuenta y cinco partes en peso de un terpolí-
mero de etileno, propileno y etilidén-norborneno que conte-
nia 65 por ciento en peso de etileno y 3,5 por ciento en
peso de etilidén-norborneno, se mezclaron con 33 partes
en peso de un aceite parafínico (Tipo 1048-ASTM D-2226),
45 partes en peso de polipropileno que tenía una densidad
de 0,9 y una velocidad de flujo en estado fundido de 5,0
10 (ASTM D-1238-65 T Cond. L), 50 partes en peso a un negro
de humo de tipo N-660, 3,4 partes en peso de trimetacri-
lato de trimetilolpropano (75% activo con respecto a carga),
y 1 partes en peso de Mold-Wiz 11A, un agente de desmoldeo
propio (vendido por Axel Plastics Res. Lab. Inc. Nueva
York, N.Y.) en un mezclador Banbury, hasta formar una com-
15 posición uniforme, y se moldearon por inyección probetas
de ensayo en la máquina Boy del mismo modo que en el Ejem-
plo 1.

20 La Tabla IV da los resultados obtenidos cuando
las muestras de ensayo se irradiaron en el Dynamitron a
incrementos de 2,5 Mrads hasta unas dosis totales de 5, 10
y 15 Mrads.

TABLA IV
IRRADIACION CON HAZ DE ELECTRONES DE COMPUESTO
PARA TABLEROS DE AUTOMOVILES

5	Dosis, Mrads	<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>
	Tracción, kg/cm ²	97,3	116,2	108,5	105,7
	Alargamiento, %	465	440	385	310
	Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ³	1,27	1,32	1,33	1,32
10	Deformación por flexión, grados	18,0	16,5	16,0	15,5
	Alabeamiento Chev. térmico, cm.	2,6	1,5	1,3	1,2
	% de gel	0,6	11,9	26,2	34,8

15 EJEMPLO 3

Ochenta y ocho partes en peso de un terpolímero con carga de aceite, de etileno, propileno y etiliden-norborneno que contenía 68 por ciento en peso de etileno y 4,5 por ciento en peso de etiliden-norborneno, se mezclaron con 50 partes en peso de polipropileno que tenía una densidad de 0,9 y una velocidad de flujo en estado fundido de 5,0, 3,4 partes en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano (75% activo con respecto a carga), y 1 parte en peso de Mold-Wiz 11A, un agente de desmoldeo propio (vendido por Axel Plastics Res. Lab. Inc. Nueva York, N.Y.) en un mezclador Banbury, hasta formar una mezcla homogénea, y se moldearon probetas de ensayo por inyección en la máquina Boy, del mismo modo que en el Ejemplo 1. El terpolímero con carga de aceite contenía 57 por ciento en peso de polímero y 43 por ciento en peso de un aceite parafínico de

Tipo 104-8, ASTM D-2226.

La Tabla V da los resultados obtenidos cuando las probetas de ensayo se irradiaron en el Dynamitron a incrementos de 2,5 Mrads en dosis totales de 5, 10 y 15 Mrads.

TABLA V

IRRADIACION CON HAZ DE ELECTRONES DE COMPUESTOS
PARA TABLEROS DE AUTOMOVILES

Dosis, Mrads	<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>
Tracción, kg/cm ²	93,1	100,8	105,0	107,1
Alargamiento, %	390	380	310	280
Módulo de flexión kg/cm ² x 10 ³	1,53	1,69	1,71	1,73
Deformación por flexión, grados	19,5	18,5	17,0	15,0
Alabeamiento térmico Chev., cm	1,6	1,1	0,8	0,7

EJEMPLO 4

Probetas de ensayo moldeadas por inyección, no curadas, preparadas en los Ejemplos 1, 2 y 3 se recubren con una pintura curable por radiación de base acrílica, y después de secarlas por aire se someten, a diversos niveles de dosificación, a una radiación ionizante, con lo que la pintura y la probeta de ensayo se curan y reticulan. La inspección física de las probetas recubiertas irradiadas son sustancialmente las mismas que las obtenidas con las muestras no recubiertas.

1

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para la obtención de componentes reticulados de carrocería de automóviles que tienen un recubrimiento superficial curado, que comprende las operaciones de: (a) mezclar uno o más interpolímeros elásticos que comprenden etileno y propileno, a una temperatura superior al punto de fusión cristalina de los interpolímeros y homopolímeros utilizados, y uno o más homopolímeros termoplásticos de una alfa-olefina de C_2 a C_6 , y luego incorporar en la mezcla uno o más monómeros vinílicos o alílicos multifuncionales a una temperatura inferior al punto en que tendría lugar una volatilización excesiva de monómeros de bajo punto de ebullición; (b) fabricar un componente no reticulado a partir del producto de la operación (a); (c) aplicar a dicho componente un recubrimiento superficial curable por radiación; y (d), simultáneamente curar el recubrimiento superficial y reticular la composición del componente irradiando el componente recubierto con radiación ionizante de alta energía.

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el componente reticulado de carrocería de automóvil es resiliente.

14040

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones

1 1ª ó 2ª, en el que se incorpora en la composición una cantidad de una o más formas de media a alta estructura de negro de humo suficiente para reforzar los componentes y hacer eléctricamente conductor al componente no reticulado.

5 4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que se incorpora en la composición una cantidad de formas de negro de humo de estructura baja a alta suficiente para absorber la radiación ultravioleta.

10 5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicho interpolímero elastómero es un copolímero de etileno y propileno.

15 6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho interpolímero elastómero es un terpolímero de etileno, propileno y una diolefina no conjugada de C₆ a C₁₀ seleccionada del grupo que consta de 1,4-hexadieno, etiliden-norborneno y dicitlopentadieno.

7ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que dicho homopolímero termoplástico es polietileno que tiene una densidad de 0,92 g/cm³ o menos.

20 8ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que dicho homopolímero termoplástico es polipropileno.

25 9ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que dicho recubrimiento superficial curado es decorativo.

10ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que la radiación aplicada a dicho componente está en el intervalo de 2,5 a 30 megarrads.

30 11ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPONENTES RETICULADOS DE CARROCERIA DE AUTOMOVILES.

1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

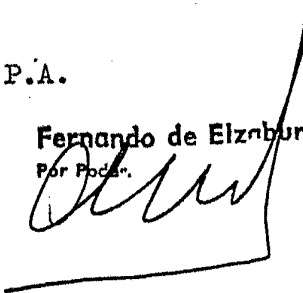
Esta Memoria consta de veintiséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 16. ABR. 1980

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.



10

15

20

25

14040

JL/.