

# UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

# 35 418

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

*C08L 75/04* (2006.01)  
*C08K 5/20* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01)  
*C08K 7/18* (2006.01)  
*C08K 5/103* (2006.01)  
*C08L 83/04* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2021-38899**  
(22) Přihlášeno: **10.06.2021**  
(47) Zapsáno: **21.09.2021**

- (73) Majitel:  
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.,  
Praha 6, Břevnov, CZ  
HESTEGO a.s., Vyškov, Vyškov-Město, CZ
- (72) Původce:  
Ing. Zdeněk Starý, Ph.D., Mníšek pod Brdy, CZ  
Ing. Zdeněk Kruliš, CSc., Praha 5, Stodůlky, CZ  
Ing. Tomáš Habarta, Bučovice, CZ  
Ing. Lukáš Ondák, Vyškov, Dědice, CZ  
Bc. Jakub Krontorád, Brno, Bohunice, CZ
- (74) Zástupce:  
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,  
170 00 Praha 7, Holešovice

- (54) Název užitého vzoru:  
**Modifikátor frikčních vlastností  
termoplastických polyurethanů**

## Modifikátor frikčních vlastností termoplastických polyurethanů

### Oblast techniky

5

Technické řešení se týká modifikátoru pro zlepšení frikčních vlastností termoplastických polyurethanů.

### Dosavadní stav techniky

Polyurethanové elastomery jsou pro svou odolnost vůči působení paliv a maziv široce využívány ve strojírenství především jako povlakové materiály a pro výrobu těsnicích prvků. V aplikacích typu stěračů teleskopických krytů automatizovaných obráběcích strojů je elastomerní materiál stíracích lišt extrémně namáhán, neboť lišta pracuje v prostředí řezných kapalin a ostrých kovových třísek a běžné typy polyurethanových elastomerů zde již svými vlastnostmi nevyhovují. Životnost stíracích lišt je limitována otěruvzdorností použitého elastomeru. Nadto je pro správnou funkci stěrače a nízkou energetickou náročnost nezbytný nízký koeficient tření vůči oceli.

Frikční vlastnosti polyurethanových elastomerů je možné zlepšit přidáním některého s osvědčených plniv s dobrými kluznými vlastnostmi, jako je grafit nebo sirník molybdeničitý. Zvýšenou odolnost vůči otěru vykazují rovněž směsi polyurethanu s vybraným typem polyesteru, jak je popsáno v patentu DE 4410399 A. Osvědčeným způsobem, jak snížit koeficient tření polyurethanových elastomerů, je inkorporace některých polysiloxanů, např. podle patentu US 23387094 A. Také polyurethanový elastomer na bázi hydrogenovaného hydroxyteminovaného polydienu podle patentu US 44341389 A vykazuje nízkou frikci a vysokou otěruvzdornost. Pro termoplastické polyurethany je však možné popsané modifikace frikčních vlastností aplikovat buď s obtížemi, nebo vůbec. Materiály podle US 23387094 A a US 44341389A jsou sesítené, přičemž právě jejich sesítení spolupůsobí na zvýšení otěruvzdornosti výsledného materiálu. Takové materiály nelze zpracovat technologií pro termoplasty. Plnění grafitem nebo sirníkem molybdeničitým je sice pro modifikaci frikčních vlastností termoplastů obecně využívané, avšak za cenu výrazného zhoršení mechanických vlastností a také zpracovatelnosti modifikovaného materiálu. Při nižším obsahu plniv, kdy se jejich negativní vliv na mechanické vlastnosti ještě tolik neprojevuje, je i jejich modifikační účinek výrazně nižší.

Úkolem technického řešení je poskytnout modifikátor frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru, který by vykazoval vysoký modifikační účinek při nízké koncentraci, a tím i minimální negativní vliv na mechanické vlastnosti výsledného materiálu.

40

### Podstata technického řešení

Podstatou technického řešení je synergická směs sestávající z termoplastického polyurethanu (A), amidu mastné kyseliny (B) a grafitu (C) v hmotnostních poměrech A/C od 4/1 do 1/1 a A/B od 25/1 do 10/1, přičemž termoplastický polyurethan (A) je reakčním produktem polyolu na bázi statistického kopolymeru etylenoxidu a/nebo propylenoxidu a monoglyceridu nasycené mastné kyseliny o 4 až 18 atomech uhlíku o molárním obsahu monoglyceridu nejméně 5 % mol. a nejvýše 15 % mol. s aromatickým diisokyanátem vybraným z methyldifenyl diisokyanátu a toluen diisokyanátu, přičemž tokové chování termoplastického polyurethanu (A) je charakterizováno hodnotou hmotnostního indexu toku taveniny stanovenou dle normy ISO 1133:2011 při 200 °C a zatížení 21,6 kg nejméně 40 g/10 min a nejvýše 100 g/10 min, amidem mastné kyseliny (B) je amid nenasycené mastné kyseliny o 16 až 22 atomech uhlíku a grafitem (C) je práškový grafit o střední velikosti částic stanovené obrazovou analýzou mikroskopických snímků nejvýše 15 μm.

55

S výhodou může tento modifikátor ještě obsahovat polydimetylsiloxan o kinematické viskozitě nejméně 300 mm<sup>2</sup>/s a nejvýše 900 mm<sup>2</sup>/s stanovené dle normy ISO 3219-1997 v hmotnostním poměru k amidu mastné kyseliny B 1:2 až 1:10, nebo triglycerid kyseliny stearové v hmotnostním poměru k amidu mastné kyseliny B 1:1 až 1:10.

5

Hlavní výhodou modifikátoru na bázi synergické směsi dle technického řešení je vysoký účinek na frikční vlastnosti modifikovaného termoplastického polyurethanu při jeho nízké koncentraci, a to jak v suchém prostředí, tak v přítomnosti maziv a jejich vodných emulzí. Zároveň aplikace modifikátoru má jen minimální negativní vliv na mechanické a zpracovatelské vlastnosti výsledného materiálu.

10

### Příklady uskutečnění technického řešení

#### 15 Příklad 1

Mícháním v tavenině v laboratorním interním hnětiči při teplotě 190 °C byla připravena směs 100 dílů hmotnostních termoplastického polyurethanového elastomeru na bázi ethoxylovaného monostearylglyceridu a methylen difenyl diisokyanátu (A) o hmotnostním indexu toku měřeném při teplotě 200 °C a zatížení 21,6 kg 80 g/10 min se 7 díly hmotnostními amidu kyseliny erukové (B) a 100 díly hmotnostními mikromletého grafitu (C) o čistotě 98 % a střední velikosti částic 8 µm. Tato směs byla následně použita k modifikaci frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru polyéterového typu (TPU) o tvrdosti 82 °Sh A. Modifikovaný materiál byl připraven mícháním v tavenině (200 °C, 60 ot/min, 8 min) v komoře laboratorního hnětiče. Koncentrace modifikátoru činila 5 % hmot. Z modifikovaného TPU byla připravena zkušební tělesa pro měření houževnatosti (houževnatost v tahu rázem), koeficientu tření a odolnosti vůči otěru.

20

25

Koeficient tření byl měřen metodou pin-on-disc dle normy ASTM G99-17 (2017) ve smyku vůči oceli při rychlosti 10 m/min, a to ve dvou rozdílných prostředích – za sucha a v přítomnosti maziva FVA3 viskozitní třídy ISO VG100. Průměrný hmotnostní úbytek jednotlivých zkušebních těles zjištěný na základním nemodifikovaném TPU byl považován jako základ pro porovnání s hmotnostním úbytkem modifikovaného TPU. Relativní otěr je pak podíl průměrného hmotnostního úbytku modifikovaného materiálu (TPU/modifikátor = 95/5) a základního nemodifikovaného TPU vyjádřený v procentech získaný z měření za sucha.

30

35

Výsledky měření jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 1.

#### Příklad 2

40

Postupem popsaným v Příkladu 1 byla připravena směs 100 dílů hmotnostních termoplastického polyurethanového elastomeru na bázi ethoxylovaného monostearylglyceridu a methylen difenyl diisokyanátu (A) o hmotnostním indexu toku měřeném při teplotě 200 °C a zatížení 21,6 kg 80 g/10 min se 7 díly hmotnostními amidu kyseliny olejové (B) a 100 díly hmotnostními mikromletého grafitu (C) o čistotě 98 % a střední velikosti částic 8 µm. Tato směs byla následně použita k modifikaci frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru polyéterového typu (TPU) o tvrdosti 82 °Sh A. Koncentrace modifikátoru činila 5 % hmotn. Modifikovaný materiál byl připraven stejným postupem, jako v Příkladu 1. Z modifikovaného TPU byla připravena zkušební tělesa pro měření houževnatosti (houževnatost v tahu rázem), koeficientu tření vůči oceli a odolnosti vůči otěru. Všechna měření byla prováděna postupem popsaným v Příkladu 1.

45

50

Výsledky měření jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 1.

Příklad 3

5 Postupem popsaným v Příkladu 1 byla připravena směs 100 dílů hmotnostních termoplastického polyurethanového elastomeru na bázi ethoxylovaného monostearyl glyceridu a methylen difenyl diisokyanátu (A) o hmotnostním indexu toku měřeném při teplotě 200 °C a zatížení 21,6 kg  
80 g/10 min s 5 díly hmotnostními amidu kyseliny erukové (B) a 100 díly hmotnostními  
10 mikromletého grafitu (C) o čistotě 98 % a střední velikosti částic 8 μm a 2 díly hmotnostními polydimetylsiloxanu o kinematické viskozitě 600 mm<sup>2</sup>/s. Tato směs byla následně použita k modifikaci frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru polyéterového typu (TPU) o tvrdosti 82 °Sh A. Koncentrace modifikátoru činila 5 % hmotn. Modifikovaný materiál byl připraven stejným postupem jako v Příkladu 1. Z modifikovaného TPU byla  
15 připravena zkušební tělesa pro měření houževnatosti, koeficientu tření vůči oceli a odolnosti vůči otěru. Všechna měření byla prováděna postupem popsaným v Příkladu 1.

Výsledky měření jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 1.

Příklad 4

20 Postupem popsaným v Příkladu 1 byla připravena směs 100 dílů hmotnostních termoplastického polyurethanového elastomeru na bázi ethoxylovaného monostearyl glyceridu a methylen difenyl diisokyanátu (A) o hmotnostním indexu toku měřeném při teplotě 200 °C a zatížení 21,6 kg  
80 g/10 min s 5 díly hmotnostními amidu kyseliny erukové (B) a 100 díly hmotnostními  
25 mikromletého grafitu (C) o čistotě 98 % a střední velikosti částic 8 μm a 2 díly hmotnostními triglyceridu kyseliny stearové. Tato směs byla následně použita k modifikaci frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru polyéterového typu (TPU) o tvrdosti 82 °Sh A. Koncentrace modifikátoru činila 5 % hmotn. Modifikovaný materiál byl připraven stejným postupem jako v Příkladu 1. Z modifikovaného TPU byla připravena zkušební tělesa pro měření  
30 houževnatosti, koeficientu tření vůči oceli a odolnosti vůči otěru. Všechna měření byla prováděna postupem popsaným v Příkladu 1.

Výsledky měření jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 1.

35 Příklad 5

Postupem popsaným v Příkladu 1 byla připravena směs 100 dílů hmotnostních termoplastického polyurethanového elastomeru na bázi ethoxylovaného monostearyl glyceridu a methylen difenyl diisokyanátu (A) o hmotnostním indexu toku měřeném při teplotě 200 °C a zatížení 21,6 kg  
40 80 g/10 min s 5 díly hmotnostními amidu kyseliny erukové (B) a 50 díly hmotnostními mikromletého grafitu (C) o čistotě 98 % a střední velikosti částic 8 μm a 2 díly hmotnostními triglyceridu kyseliny stearové. Tato směs byla následně použita k modifikaci frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru polyéterového typu (TPU) o tvrdosti 82 °Sh A. Koncentrace modifikátoru činila 5 % hmotn. Modifikovaný materiál byl připraven stejným  
45 postupem jako v Příkladu 1. Z modifikovaného TPU byla připravena zkušební tělesa pro měření houževnatosti, koeficientu tření vůči oceli a odolnosti vůči otěru. Všechna měření byla prováděna postupem popsaným v Příkladu 1.

Výsledky měření jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 1.

50

Příklad 6 – srovnávací:

Postupem popsaným v Příkladu 1 byla připravena směs 100 dílů hmotnostních termoplastického polyurethanového elastomeru na bázi ethoxylovaného monostearyl glyceridu a methylen difenyl diisokyanátu (A) o hmotnostním indexu toku měřeném při teplotě 200 °C a zatížení 21,6 kg  
55

80 g/10 min se 7 díly hmotnostními amidu kyseliny erukové (B). Tato směs byla následně použita k modifikaci frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru polyéterového typu (TPU) o tvrdosti 82 °Sh A. Koncentrace modifikátoru činila 5 % hmotn. Modifikovaný materiál byl připraven stejným postupem jako v Příkladu 1. Z modifikovaného TPU byla  
5  
připravena zkušební tělesa pro měření houževnatosti, koeficientu tření vůči oceli a odolnosti vůči otěru. Všechna měření byla prováděna postupem popsáním v Příkladu 1.

Výsledky měření jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 1.

10 **Příklad 7 – srovnávací:**

Postupem popsáním v Příkladu 1 byla připravena směs 100 dílů hmotnostních termoplastického polyurethanového elastomeru na bázi ethoxylovaného monostearyl glyceridu a methylen difenyl diisokyanátu (A) o hmotnostním indexu toku měřeném při teplotě 200 °C a zatížení 21,6 kg  
15  
80 g/10 min se 100 díly hmotnostními mikromletého grafitu (C) o čistotě 98 % a střední velikosti částic 8 µm. Tato směs byla následně použita k modifikaci frikčních vlastností termoplastického polyurethanového elastomeru polyéterového typu (TPU) o tvrdosti 82 °Sh A. Koncentrace modifikátoru činila 5 % hmotn. Modifikovaný materiál byl připraven stejným postupem jako v Příkladu 1. Z modifikovaného TPU byla připravena zkušební tělesa pro měření houževnatosti,  
20  
koeficientu tření vůči oceli a odolnosti vůči otěru. Všechna měření byla prováděna postupem popsáním v Příkladu 1.

Výsledky měření jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 1.

25 **Tabulka 1: Houževnatost dle ČSN EN ISO 8256 (2005), ustálený koeficient tření a relativní ořez modifikovaného a nemodifikovaného termoplastického polyurethanu (TPU)**

TPU/modifikátor 95 hmotn. % /5 hmotn. %	Houževnatost v tahu rázem; kJ/m <sup>2</sup>	Ustálený koeficient tření v přítomnosti maziva	Ustálený koeficient tření za sucha	Relativní ořez; %
dle Příkladu 1	620±30	0,17±0,02	0,27±0,07	13±5
dle Příkladu 2	630±25	0,19±0,03	0,25±0,05	15±5
dle Příkladu 3	580±32	0,13±0,02	0,21±0,04	9±2
dle Příkladu 4	590±28	0,15±0,02	0,28±0,06	11±4
dle Příkladu 5	590±32	0,22±0,04	0,75±0,23	48±12
dle srovnávacího Příkladu 6 (amid)	600±26	0,26±0,03	0,67±0,19	60±10
dle srovnávacího Příkladu 7 (grafit)	520±29	0,21±0,02	1,08±0,33	45±12
TPU bez modifikátoru	620±40	0,32±0,04	1,15±0,33	100

30 **Průmyslová využitelnost**

Výroba termoplastických elastomerů se zlepšenými kluznými vlastnostmi vůči oceli a vysokou odolností vůči otěru pro aplikace ve strojírenství.

## NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Modifikátor frikčních vlastností termoplastických polyurethanů, **vyznačený tím**, že sestává z termoplastického polyurethanu (A), amidu mastné kyseliny (B) a grafitu (C) v hmotnostních poměrech A/C od 4/1 do 1/1 a A/B od 25/1 do 10/1, a popřípadě z polydimethylsiloxanu o kinematické viskozitě nejméně 300 mm<sup>2</sup>/s a nejvýše 900 mm<sup>2</sup>/s v hmotnostním poměru k amidu mastné kyseliny (B) 1:2 až 1:10 a/nebo z triglyceridu kyseliny stearové v hmotnostním poměru k amidu mastné kyseliny (B) 1:1 až 1:10,
- 10 přičemž termoplastický polyurethan (A) je reakčním produktem polyolu na bázi statistického kopolymeru ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu a monoglyceridu nasycené mastné kyseliny o 4 až 18 atomech uhlíku o molárním obsahu monoglyceridu nejméně 5 % mol. a nejvýše 15 % mol. s methyldifenyl diisokyanátem nebo toluen diisokyanátem, přičemž tokové chování
- 15 termoplastického polyurethanu (A) je charakterizováno hodnotou hmotnostního indexu toku taveniny při 200 °C a zatížení 21,6 kg nejméně 40 g/10 min a nejvýše 100 g/10 min, amidem mastné kyseliny (B) je amid nenasyčené mastné kyseliny o 16 až 22 atomech uhlíku a grafitem (C) je práškový grafit o střední velikosti částic nejvýše 15 μm.
- 20 2. Modifikátor frikčních vlastností termoplastických polyurethanů podle nároku 1, **vyznačený tím**, že sestává z termoplastického polyurethanu (A), amidu mastné kyseliny (B) a grafitu (C) v hmotnostních poměrech A/C od 4/1 do 1/1 a A/B od 25/1 do 10/1, a polydimetylsiloxanu o kinematické viskozitě nejméně 300 mm<sup>2</sup>/s a nejvýše 900 mm<sup>2</sup>/s v hmotnostním poměru k amidu mastné kyseliny (B) 1:2 až 1:10.
- 25 3. Modifikátor frikčních vlastností termoplastických polyurethanů podle nároku 1, **vyznačený tím**, že sestává z termoplastického polyurethanu (A), amidu mastné kyseliny (B) a grafitu (C) v hmotnostních poměrech A/C od 4/1 do 1/1 a A/B od 25/1 do 10/1, a triglyceridu kyseliny stearové v hmotnostním poměru k amidu mastné kyseliny (B) 1:1 až 1:10.
- 30