

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 870

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.08.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.09.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/393731**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.08.2002**
(Věstník č. 8/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/US00/22103**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/18108**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/10

C 08 L 51/06

C 09 D 151/06

C 09 D 123/10

(71) Přihlašovatel:

**ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L. P., Akron,
OH, US;**

(72) Původce:

**Venkataswamy Krishna, Sparta, NJ, US;
Person Angela, Akron, OH, US;**

(74) Zástupce:

**Guttman Michal JUDr. Ing., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kluzný olefinický povlak pro automobilová
těsnění proti povětrnostním vlivům**

(57) Anotace:

Těsnění proti povětrnostním vlivům nebo těsnění pásového typu pro vozidla je vytvořeno vytlačováním termoplastického elastomeru nebo vulkanizátu olefinického typu (první TPV) jako jádro podélného tvaru a libovolné délky a průřezu, přičemž průřez se přizpůsobí pro aplikaci na daném místě v otvoru konstrukce tak, aby vznikl alespoň jeden těsnicí povrch, kde na jeden nebo více podélných těsnících povrchů jádra je aplikován kluzný povlak obsahující novou kompatibilizační složku, která umožňuje, aby se termoplastický polyurethan (TPU) chemicky vázal na roubovaný kopolymer polypropylenu (PP) a sloučeniny se dvěma anhydridovými skupinami, přičemž reakční produkt roubovaného PP a TPU umožňuje tepelné spojení s těsnícím povrchem jádra.

CZ 2002 - 870 A3

Kluzný olefinický povlak pro automobilová těsnění proti povětrnostním vlivům

Oblast techniky

Tento vynález se týká těsnění otvorů v konstrukcích, jejichž vnitřek má být chráněn proti větru a dešti. Těsnění proti povětrnostním vlivům, jež má výhodně měkké jádro vyrobené vytlačováním s částí povlečenou kluzným povlakem z relativně tvrdšího elastomeru, se formuje jako vytlačovaný výrobek (extrudát) z relativně tvrdého elastomeru za tepla spojeného s jádrem ve formě kluzného povlaku, vytvářející integrální součást měkčího polymeru. Kluzný povlak vykazuje nejen nízké hodnoty tření, ale také vysokou odolnost proti oděru a pozoruhodnou měkkost ve srovnání s obvyklými kluznými povlaky.

Dosavadní stav techniky

Třebaže se pro výrobu těchto těsnění chránících proti povětrnostním vlivům běžně používá dostupných elastomerů na bázi vytlačovatelných termoplastických vulkanizátů (TVP), rostoucí požadavky trhu vedou k hledání těsnění proti povětrnosti se zlepšenými vlastnostmi. Vlastnosti dnes akceptované, ale jejichž charakteristiky by se měly zlepšit, vykazují těsnění z TPV s jádrem podélného tvaru, jež se vyrábějí koextruzí s kluznými povlaky, které mají tvrdost nejméně 50 Shore D, Taberovu odolnost vůči oděru měřenou při 500 cyklech nejméně 50 a koeficient tření větší než asi 0,3. I když je známo, že kterákoliv z uvedených vlastností se případně může snížit, není známo, jak snížit všechny uvedené tři vlastnosti a přitom vyrábět použitelné těsnění.

Cílem je připravit kluzný povlak, který by zajišťoval mimořádně účinné těsnění proti větru, sněhu a dešti v důsledku optimální kombinace tří specifických vlastností, totiž měkkosti, dobré odolnosti proti oděru a nízkých

koeficientů tření; rovněž je cílem formulovat kluzný povlak obsahující TPV, který by umožňoval tepelné spojení s jádrem, aby se stal jeho integrální částí a mohl se pigmentovat nebo barvit zvolenými barvami.

Termínu "elastomer" se užívá v širokém smyslu, který znamená, že vulkanizovaná směs je vytlačovatelná jako hustý pevný TPV v podstatě bez makroskopických dutin, nebo jako hustá pěna s hustotou větší než asi 80 % hustoty homogenní pevné fáze, přičemž je tento TPV na rozdíl od teplem tvrditelné pryskyřice recyklovatelný. Výrazem "vytlačovatelný" se míní že vulkanizovaná směs se může zpracovat v běžném komerčně dostupném vytlačovacím nebo vstřikovacím stroji s vnitřním mícháním při teplotách v rozmezí od asi 180 °C do asi 240 °C a s dobou zdržení pod 5 minut, výhodně v rozmezí od 30 sekund do 2 minut. V takových TPV, jež jsou samotvrditelné a nejsou fyzikální směsi, závisí jejich kombinace potřebných elastických a termoplastických vlastností na množství "tvrdých" a "měkkých" fází, jež vykazují všechny zúčastněné složky a na vlastnostech všech složek. Polyolefinová fáze je kontinuální "tvrdá" fáze, v níž je kaučuková "měkká" fáze obsažena v podobě nespojitých částic. Změnami poměrů složek je možno dosáhnout potřebné tvrdosti nebo měkkosti, odolnosti proti olejům nebo teplotě, antioxidační rezistence, vytlačovatelnosti a dalších vlastností.

Obvykle používaná těsnění proti povětrnosti jsou v místech, kde sklo oken automobilu přiléhá, opatřena vláknitým velurovým povrchem; to je účinné, ale tento povrch trpí opakovaným užíváním, při němž se buď odírá nebo opotřebovává. Kromě toho je proces kladení tohoto velurového kontaktního povrchu složitý a nákladný.

Výraz "těsnění proti povětrnostním vlivům" se týká vytlačovaného elastomeru určeného pro použití v jakýchkoliv aplikacích, kde se kovové nebo skleněné díly používají v

těsném dotyku s tímto elastomerem, například v automobilových oknech nebo pro pásy podélného těsnění dveří. Je známo že se tato těsnění vyrábějí koextruzí, přičemž je základní část vyrobena z tvrdého polymeru a podkladová část z měkkého polymeru a jedna z nich nebo obě jsou povlečeny povlakem, který je směsí dvou pryskyřic s rozdílnými teplotami tání (viz patent US 5 343 655 od Miyakawy a dalších). Termín "vytlačovaný koextruzí" se zde používá pro popsání v zásadě souběžného vytlačování jádra nebo podkladové části z jednoho válce, a elastomerního kluzného povlaku z druhého válce, přičemž se kluzný povlak stane integrální součástí jádra nebo podkladové vrstvy. Povlak se též může realizovat jako krycí vrstva obsahující nylon, polyurethan, fluorovanou pryskyřici, polystyren nebo polyolefin obsahující částice slídy, molybdenu anebo grafitu a tak vytvořit hrubý povrch s výčnělky a důlky (viz patent US 5 441 685). Na příklad pomocí sulfidu molybdeničitého jako plnidla lze získat pásku z polymeru na bázi fluorovaného uhlovodíku s dobrou mazivostí. Připevnění pásky z jednoho z výše uvedených polymerů (jako povrch z krycí vrstvy) na základní část těsnění vyžaduje nanesení lepidla na tuto část a další stupně; připevnění pásky na složité a zakřivené povrchy je nesnadné. Jiné povlékání ve formě krycí vrstvy se provádělo koextruzí pomocí šablony vymezující okraje s využitím malých a velkých částic nylonu 11 a/nebo 12 nebo polyolefinu smíšeného s malými a velkými částicemi nylonů 6 nebo 66 nebo fluorouhlovodíkové pryskyřice, jež mají vysoké teploty tání (viz patent US 5 447 671).

Ještě jiné těsnění se realizuje koextruzí základního polyolefinového elastomeru ve tvaru podkladového jádra, jež se povleče souběžně vytlačeným ochranným filmem ze směsi sestávající z pryskyřice na polyolefinové bázi s nízkou viskozitou a vysokou fluiditou a zrn částic aditivního materiálu na bázi polyolefinové pryskyřice s vysokou

viskozitou a nízkou fluiditou (viz patent US 5 424 019). Konkrétně tento základní materiál pro ochranný film představuje polyethylen (PE) s rychlostí toku taveniny větší než 0,6 g/10 min (ASTM D 1238 190 °C) a aditivní materiál je ve formě zrn a částic PE s vysokou viskozitou s rychlostí toku taveniny pod 0,1 g/10 min.

Při provádění tohoto patentu se používá pro souběžné vytlačování a tepelné spojování kluzného povlaku na podkladové jádro nebo základní část těsnění koextruze běžného typu a v zásadě stejného nebo podobného zařízení jako je v patentu 019. Ochranná vrstva se může též realizovat v podobě vrstvy krystalického polyolefinu a kaučuku a vrstvy polyolefinu s ultravysokou relativní molekulovou hmotností pro kontakt se sklem (viz EP 0 860 314 A1).

Ještě jiný kluzný povlak se získává pomocí TPV zvolené tvrdosti, typicky 50 Shore D, jeho smíšením s termoplastickou polyolefinovou pryskyřicí a nanesením této směsi s přísadkou různých změkčovadel a plnidel jako jsou amidy mastných kyselin a organopolysiloxany, s cílem dosáhnout požadovaného koeficientu tření též označovaného jako mazivost. (Viz Japonská patentová přihláška č. 7-346094 a JP 9176408A). I když účinkem přísadky semikrystalického polyolefinu ve spojení se změkčovadlem a plnidlem k TPV je zlepšená odolnost proti oděru a mazivost (nízké koeficienty tření), nenaznačuje se, že termoplastický polyurethan (TPU), který je s takovýmto TPV normálně nekompatibilní, může být výhodně v TPV obsažen, zvláště když TPV obsahuje minoritní hmotnostní podíl semikrystalického polyolefinového kopolymeru. Nejenže má směs míchaná v tavenině TPV s kompatibilizovaným TPU vynikající odolnost proti oděru a mazivost, ale také má schopnost integrálně se spojovat s TPV. Kromě toho se může nový TPV obsahující kompatibilizovaný TPU barvit buď příměsí zvoleného pigmentu,

nebo vhodným komerčním barvivem zvláště na bázi polyurethanových barviv. Když se do směsi smíchané v tavenině olefinový kopolymer nepřidá, kluzný povrch má nepříjemný oděr podle Tabera.

Podstata vynálezu

Žádné z těsnění proti povětrnostním vlivům podle starších patentových spisů neposkytuje jádro podélného tvaru se souběžně vytlačovanou vrstvou pro kontakt se sklem, která by byla měkčí než 50 Shore D při oděru podle Tabera dostatečně nízkém, aby nedocházelo ani k opotřebování ani k odtrhávání kluzného povlaku. Navíc bylo zjištěno, že těsnění proti povětrnostním vlivům podle starších patentových spisů tvářené s koextrudovaným kluzným povlakem záměrně formulovaným tak, aby měl tvrdost nižší než 50 Shore D, měly nepříjemně nízký oděr podle Tabera (ASTM D 1044-94) nebo špatné koeficienty tření, které vedly k "lepení" skla na těsnění, zvláště v horkém počasí a na slunci. Ve formulacích, jejichž cílem byla tvrdost vyšší než 50 Shore D, má těsnění sklon k prosakování v místech, kde sklo není k povrchu těsnění přitlačeno dostatečně pevně nebo rovnoměrně. Navíc není těsnění proti vlivům počasí tvrdší než 50 Shore D příjemné na omak a v horkých letních dnech nebo ve studených zimních dnech má sklon vrzat. Žádný z povrchů popsanych ve starších patentových spisech pro kontakt s okenním sklem nemá potřebnou kombinaci měkkosti, dobré odolnosti proti oděru a nižších koeficientů tření, jakou nabízí těsnění proti povětrnosti podle tohoto vynálezu.

Je známo, že PP lze modifikovat naroubováním nenasyceného monomeru nesoucího skupinu anhydridu kyseliny na PP a reakcí takto vzniklého roubu (označovaného jako mPP) s polymerem nesoucím nejméně dvě skupiny, jež jsou s anhydridovou skupinou reaktivní (viz patent US 4 735 992), ale nenaznačuje se, že by se reakční produkt mPP a

termoplastického polyurethanu mohl přidat do směsi smíchané v tavenině TPV a tak získat kluzný povlak specificky použitelný pro těsnění oken automobilů proti povětrnostním vlivům.

Bylo zjištěno, že základní jádro těsnění vytvořené z "prvního TPV" se může tepelně spojit s kluzným povlakem z vrstvy kopolymeru obsahující termoplastický polyurethan (TPU); kluzný povlak se vytvoří jako směs tavenin "druhého TPV" s reakčním produktem 1) roubovaného kopolymeru polypropylenu (PP), 2) termoplastického polyurethanu (TPU) a 3) statistického kopolymeru dvou nebo více α -olefinů se 2 až asi 12 uhlíkovými atomy; roubovaný kopolymer se uplatňuje jako kompatibilizační složka umožňující, aby se TPU, jenž je normálně nekompatibilní s TPV na bázi polyolefinů, v kluzném povlaku molekulárně vázal. Kluzný povlak má potom tuto kombinaci specifických vlastností: tvrdost pod 50 Shore D, výhodně v rozmezí od 85 Shore A do 45 Shore D; odolnost proti oděru podle Tabera (měřeno při 500 cyklech v rozmezí od 15 do asi 50, a koeficienty tření, stejně statický koeficient jako dynamický, od asi 0,1 do 0,4. Tato kombinace vlastností umožňuje kluzný kontakt povrchu těsnění se sklem nebo s konstrukcí dveří i snadné zrušení tohoto dotyku, dlouhou životnost při používání, barvitelný povrch, vynikající uvolnění z kontaktu, to znamená minimální lepení kluzného povlaku na povrch okenního skla nebo konstrukce dveří, a žádné vrzání při zvedání nebo stahování okenních skel.

Bylo zjištěno, že uvedené kombinace vlastností se dociluje u kluzného povlaku obsahujícího 1) termoplastický elastomer na bázi olefinu (TPV) s tvrdostí v rozmezí nad 85 Shore A ale pod 50 Shore D, 2) roztavenou směs reakčního produktu roubovaného kopolymeru PP a TPU, který je jinak nekompatibilní s TPV, když kaučuk v TPV představuje EPDM nebo butylkaučuk a 3) 5 až 30 dílů α -olefinového kopolymeru

na 100 dílů kluzného povlaku. Reakční produkt (zde označovaný jako mPP-g-TPU) se výhodně připravuje smícháním tavenin a tepelnou kopolymerací 1) minoritního hmotnostního podílu komerčně dostupných pelet nebo prášku polypropylenu (PP) s vysokou molekulovou hmotností a modifikovaného roubováním monomerem nesoucím anhydridovou skupinu (mPP) s 2) většinovým hmotnostním podílem komerčně dostupných pelet sloučeniny s nejméně dvěma skupinami reaktivními s anhydridovou skupinou, výhodně s termoplastickým polyurethanem (TPU). Produkt mPP-g-TPU se uplatňuje jako tavenina směsi kompatibilizovaného TPU s druhým TPV v kluzném povlaku, což umožňuje, aby se tento povlak tepelně spojil s povrchem extrudovaného výrobku z prvního TPV libovolné délky a současně mPP-g-TPU účinkuje jako snižovač viskozity, snižující viskozitu směsi vzniklé z tavenin (druhého TPV s mPP-g-TPU). Poměr druhého TPV k mPP-g-TPU je v rozmezí od 20:1 do 1:20. Roztavená směs druhého TPV a mPP-g-TPU má nižší viskozitu než je viskozita prvního TPV vytlačovaného v profilu vhodném pro zamýšlené použití v oknu automobilových dveří nebo jako pásové těsnění dveří.

Přehled obrázků na výkresech

Uvedené a další cíle a přednosti vynálezu lze lépe pochopit odkazem na následující podrobný popis doprovázený schematickými obrázky výhodného provedení vynálezu, v nichž referenční čísla odpovídají takto označeným konstrukčním prvkům a ve kterých:

Obrázek 1 je svislý průřez ilustrující koextrudované těsnění proti povětrnostním vlivům, jak se běžně používá v horní části okna ve dveřích automobilu a v tomto těsnění je vodotěsně upevněna horní část okenního skla.

Obrázek 2 je svislý řez ilustrující koextrudované těsnění proti povětrnostním vlivům jaké se běžně používá ve spodní části okna ve dveřích automobilu a v tomto těsnění je

vodotěsně upevněna spodní část okenního skla při spouštění nebo vytahování okna.

Obrázek 3 je svislý řez ilustrující jiné koextrudované těsnění proti povětrnostním vlivům, jaké se běžně používá na obou stranách okna ve dveřích automobilu a v tomto těsnění jsou boční okraje okenních skel vodotěsně upevněny a posunovány nahoru a dolů.

Obrázek 4 je schematické znázornění vytlačovací hlavy pro napojování kluzného povlaku, v němž se extrudované jádro z prvního válce vytlačovacího stroje povléká kluzným povlakem z druhého válce vytlačovacího stroje.

V nejvýhodnějším provedení je předmětem vynálezu těsnění proti vlivům povětrnosti povlečené kluzným povlakem z kopolymerní vrstvy obsahující TPU; v jiném provedení se výrobek vyrábí z kopolymeru obsahujícího TPU, když na příklad vyžaduje pružnost, aby mohl čelit opakovanému natahování a oděru. Takovým výrobkem je měchová manžeta používaná jako membrána u ozubnice s pastorkem nebo u převodu konstantní rychlosti, protiprašný kryt tlumiče rázů a podobně. Ve všech dochází k oděru v důsledku tření vznikajícího při zmáčknutí roztažitelného měchu.

V elastomeru na bázi olefinu v roztavené směsi (v prvním i druhém TPV) je výhodným olefinem PP i když může obsahovat menší podíl polyethylenu (PE) a výhodný kaučuk se zvolí ze skupiny, kterou tvoří kaučuk EPDM (ethylen-propylen-nekonjugovaný dien) a butylkaučuk, přičemž zbytek představuje procesní olej nebo ester, který účinkuje jako činidlo pro úpravu viskozity, plnidla, barviva, vulkanizátory, antioxidanty a další přísady. Podstatné přísady jsou polyolefin, kaučuk a procesní olej, přičemž se zbytek zvolí podle specifických nároků zamýšleného užití nebo účelu. Nejvýhodnější rozmezí množství podstatných složek na 100 hmotnostních dílů formulovaného elastomeru TPV

jsou: asi 15 % až 60 % olefinu; asi 10 % až 35 % kaučuku EPDM; a od asi 15 % do asi 45 % procesního oleje. Takový elastomer na bázi olefinu s teplotou tání v rozmezí od asi 130 °C do 180 °C je obsažen jako většinový hmotnostní podíl v jádru, stejně jako v kluzném povlaku těsnění proti povětrnostním vlivům.

Je nejvýhodnější zvolit první i druhý TPV mezi elastomery komerčně dodávanými pod obchodní značkou Santoprene®. Je výhodné, když je tvrdost prvního TPV pro jádro těsnění menší než 60 Shore D; tvrdost druhého TPV pro kluzný povlak je menší než 50 Shore D. Olej nebo ester se vybere ze syntetických rozvětvených uhlovodíkových olejů (na příklad poly C8-C12 α -olefinů); nebo z olejů, jejichž molekulární struktura je převážně uhlovodíková, ale obsahuje omezené množství vázaných polárních organických skupin. Vhodné oleje se v těchto aplikacích nevypocují z těsnění ani při celoroční expozici na slunci.

Kluzný povlak se spojuje se zvolenými povrchy jádra vytlačeného výrobku; ve specifickém případě obsahuje kluzný povlak směs tavenin TPV a mPP-g-TPU, v němž v nejvýhodnějším případě mPP znamená maleátovaný polypropylen. Kopolymer α -olefinu je v poměru k TPV přítomen v menším hmotnostním množství, výhodně pod 30 dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU, takže kopolymer obsahující TPU má nejvýhodněji tvrdost v rozmezí od asi 30 Shore D až 45 Shore D.

Jádro těsnění proti povětrnostním vlivům se vyrábí z komerčního vytlačovatelného prvního TPV, jehož složení není zcela přesně specifikováno, ale výhodně se skládá z níže popsaných složek. Vytlačované jádro může mít široké rozmezí tvrdostí od asi 35 Shore A do asi 80 Shore D v závislosti na konkrétních podmínkách užití, ale pro použití jako pásové těsnění nebo v U-profilu pro okenní sklo je jádro poměrně

měkké, výhodně v rozmezí od asi 50 Shore A do 35 Shore D. Průřez jádra se upravuje tak, aby drželo uvnitř nebo na určité části otvoru, jenž se má utěsnit proti povětrnostním vlivům.

Kluzný povlak se vytváří z elastomerní vrstvy druhého TPV v roztavené směsi s mPP-g-TPU; druhý TPV může být tentýž nebo odlišný od prvního TPV použitého pro jádro. Kompatibilizovaný TPU umožňuje chemicky integrovat velké množství TPU s prvním a druhým TPV. PP se může roubovat anhydridovou skupinou kterékoliv cyklické kyseliny jako je kyselina maleinová, citrakonová, 2-methylmaleinová, 2-chloromaleinová, 2-methoxykarbonylmaleinová, 2,3-dimethoxykarbonylmaleinová a podobně. V nejvýhodnějším provedení se maleátovaný PP (to znamená PP roubovaný anhydridem kyseliny maleinové) jako kompatibilizační složka smísí v tavenině s TPU s relativní molekulovou hmotností v rozmezí od 5.000 do 100.000. TPU je obsažen v množství v rozmezí 40 až 99 hmotnostních dílů, výhodněji v rozmezí od více než 50 do asi 95 dílů TPU na 100 dílů kompatibilizátoru, přičemž zbytek je mPP; a maleinanhydrid v mPP je obsažen v rozmezí od 0,1 do 2 %, výhodněji v rozmezí od 0,3 do asi 1,5 %. Tento mPP má index toku taveniny v rozmezí od 10 do 1000.

Kopolymer α -olefinu se tvoří s menším podílem ethylenu a jedním nebo více vyššími olefiny, jež jsou dohromady přítomny ve většinovém podílu; vyšší olefiny zahrnují propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 2-methyl-1-propen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 5-methyl-1-hexen, 1-okten a 1-nonen. Homopolymery α -olefinu jsou příliš krystalické a vytvářejí kompozici pro kluzné povlaky, jež má vynikající mazivost, ale tvrdost vyšší než 50 Shore D. Nejvýhodnější jsou komerčně dostupné kopolymery ethylenu a vyššího α -olefinu, ve kterých je vyšší olefin obsažen v

rozmezí od 70 do 99 %, výhodně od 80 do 98 %, jako je tomu v případě kopolymerů propylen-ethylen (PP-co-PE) a ethylen-okten (PE-co-PO).

Kompozice kopolymeru obsahující TPU pro kluzný povlak může kromě hlavních složek uvedených výše obsahovat přísadu vybranou ze skupiny, kterou tvoří změkčovadlo, plnidlo a mazivo, z nichž každý může být přítomen v množství nepřesahujícím 10 hmotnostních dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU. Vhodná změkčovadla jsou parafinické, naftenické a aromatické oleje.

Vhodná plnidla zahrnují vápenaté křemičitany, hlinku, kaolin, mastek, oxid křemičitý, křemelinu, práškovou slídu, síran barnatý, síran hlinitý, síran vápenatý, zásaditý uhličitan hořečnatý, skleněná vlákna a uhlíková vlákna, a předpokládá se, že se plnidla užije v dostatečně malém množství, aby se nepříznivě neovlivnila ani tvrdost ani koeficient tření kopolymeru obsahujícího TPU.

Výhodné křemičité oxidy, jichž lze užít, jsou mikromletý oxid křemičitý, pyrogenní oxid křemičitý, bílé saze vyrobené suchým procesem zde označované "bílé saze", bílé saze vyrobené mokřím procesem a bílé saze ze syntetických křemičitanů. Oxid křemičitý zvyšuje oděr elastomeru podle Tabera, ale zlepšuje jeho kluznost a odolnost proti opotřebení, což znamená, že snižuje koeficienty tření. Je výhodné, když se oxid křemičitý nebo kterékoliv jiné plnidlo používá v množství dostatečně malém, aby nepříznivě neovlivňovalo ani tvrdost ani koeficienty tření, to znamená v množství nepřekračujícím 10 dílů, výhodně 0,5 až 5 dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

Vhodnými anorganickými mazivy jsou sulfid molybdeničitý a grafit; organická maziva zahrnují vyšší mastné kyseliny jako je stearamid, oxystearamid, oleylamid, erucylamid, laurylamid, palmitylamid a behenylamid; methylolamidy; amidy

vyšších mastných kyselin jako je methylen-bis-stearamid, ethylen-bis-stearamid, ethylen-bis-oleylamid a ethylen-bis-laurylamid; složené amidy jako jsou stearyl-oleylamid, n-stearylerucylamid a N-oleylpalmitylamid; a speciální amidy mastných kyselin komerčně dostupné pod obchodním názvem "Plastrodine" a "Plastrodine S" (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.). Je výhodné, když se mazivo používá v množství dostatečně malém, aby nepříznivě neovlivňovalo ani tvrdost ani koeficient tření, to znamená v množství nepřekračujícím 10 dílů, výhodně 0,5 až 5 dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

Použitelné organopolysiloxany jsou dimethylpolysiloxan, methylfenylpolysiloxan, methylhydrogenpolysiloxan a modifikované polysiloxany jako jsou polysiloxany modifikované epoxyskupinou, alkylskupinou, aminoskupinou, karboxylovou skupinou, alkoholickou skupinou, fluorem, aralkylovým polyéterem, epoxypolyéterem a polyéterem. Je výhodné, když se organosiloxan používá v množství dostatečně malém, aby nepříznivě neovlivňoval ani tvrdost ani koeficienty tření, to znamená v množství nepřekračujícím 10 dílů, výhodně 2 až 8 dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

Způsob výroby těsnění na ochranu proti povětrnostním vlivům zahrnuje 1) smíchání taveniny TPV v prvním válci za vzniku první taveniny TPV 2) vytlačování první taveniny TPV za vhodných podmínek první vytlačovací hubicí určeného průřezu za vzniku jádra těsnění proti povětrnostním vlivům 3) míchání taveniny druhého TPV, buď stejného nebo odlišného od prvního TPV v druhém válci za vzniku druhé taveniny TPV 4) vytlačování druhé taveniny TPV za vhodných podmínek druhou vytlačovací hubicí určeného průřezu za vzniku kluzného povlaku 5) uvedení jádra těsnění s kluzným povlakem do styku 6) a vytvoření těsnění proti vlivům povětrnosti s jádrem integrálně spojeným s kluzným povlakem, přičemž má

toto těsnění požadovaný průřez a kluzný povlak představuje požadovaný povrch pro kontakt se sklem.

Příklady provedení

Na obrázku 1 se ukazuje těsnění proti vlivům počasí zde obecně označené referenčním číslem 10, tvarované extruzí prvního TPV tak aby mělo jádro 11 bezpečně umístěné v horní části 12 rámu oken automobilu. Průřez tohoto těsnění se různí podle tvaru U-profilu v němž je upevněno, ale obecně má tvar kanálu (U-profilu), a zda jsou povlečeny jenom strany tohoto U-profilu nebo je povlečen i spodek jádra závisí na tom, jestli se má těsnění použít po stranách okna nebo v jeho horní části. Na obrázku 1, kde se těsnění umísťuje v kanálu 14 s U-profilem v horní části 12 okna, se nárazníková část 13 jádra 11 výhodně nastaví tak, aby horní okraj okenního skla 20 narazil na nižší povrch nárazníkové části. Těsnění se též může připevnit vhodnými upínacími prostředky (nejsou na obrázku) nebo lepidlem. Na každé straně horního kraje skla 20 ve vytažené poloze směřují z jádra strany 15 a 16 směrem dolů. Spodní konce 17 a 18 obou stran jsou tvarovány tak, že jejich vnější povrchy (vzhledem ke střední svislé ose) jsou spolehlivě fixovány proti vnitřnímu povrchu U-profilu rámu 14. Vnitřní části spodních konců 17 a 18 na každé straně 15 a 16 jsou tvarovány tak, aby vytvářely svislé vodící lišty 19 a 19', které společně stabilizují sklo 20 fixované mezi nimi.

Vnitřní protilehlé povrchy obou lišt 19 a 19' mají kluzné povlaky 21 a 21' na ně koextrudované, takže když se sklo vytahuje ve směru šípek, klouže mezi protilehlými hladce povlečenými vnitřními povrchy lišt 19 a 19', s nimiž je v dotyku. Při souběžném vytlačování je vhodné provést koextruzi kluzných povrchů 21 a 21' též na vnějších dolů směřujících površích obou spodních konců. Kluzný povlak 22 se souběžně vytlačí na spodní vnitřní povrch nárazníkové

části 13 tak, aby na tento kluzný povrch 22 dosedalo sklo 20. Zde je zřejmé, že zvedání a stahování oken vede ke škodám oděrem na protilehlých površích spodních konců a že vysoký koeficient tření bude při stahování okna stahovat dolů i lišty 19 a 19' a tím je deformovat a poškozovat. Vysoký koeficient tření však není tak škodlivý při vytahování okna.

Na obrázku 2 se ukazuje okenní sklo 20 upevněné mezi dvěma těsněními proti povětrnostním vlivům 31 a 32, jež jsou bezpečně fixovány na spodních vodorovných stěnách 41 a 42 dveřního panelu 40 automobilu. Každé těsnění instalované ve dveřním panelu je v podstatě zrcadlový obraz druhého těsnění ve tvaru F; každé má svislý díl 33 nebo 34 ukončený v horní části, která obsahuje ramena (kontaktní lišty) 35 a 36 fixující sklo. Obě těsnění proti povětrnostním vlivům také mají nižší ramena (kontaktní lišty) 37 a 38 pod rameny 35 a 36. Spodní povrchy horních ramen 35 a 36 jsou opatřeny kluznými povlaky 45 a 46; a spodní povrchy spodních ramen 37 a 38 jsou opatřeny kluznými povlaky 47 a 48. Je výhodné, když je dveřní panel 40 vybaven doplňkovým těsněním proti vlivům povětrnosti, jež je nasazeno na stěny 42 a 43 vnějšího dveřního panelu; a spodní část 36' svrchního ramene 36 fixujícího sklo spočívá na doplňkovém těsnění 50, čímž ukotvuje těsnění 32. Pro ukotvení těsnění 31 spočívá dolní část 35' horního dílu 35 fixujícího sklo na vnitřní stěně 44 dveřního panelu 40.

Jiné provedení horního utěsnění proti povětrnostním vlivům použitého kolem přístupového otvoru se ukazuje na obrázku 3, ve kterém těsnění proti povětrnostním vlivům 60 utěsňuje obvod okenního skla 70 které se nepohybuje v U-profilu. Na obrázku je horní konstrukční díl 80, ve kterém U-profil 82 vystupuje z dílu 81 konstrukčního panelu. Kanál s U-profilem 82 je tvarován tak aby měl shodný průřez s průřezem těsnění 60, základna jehož jádra 61 je bezpečně

uložena v základně U-profilu 82. Spodní povrch dolního dílu 62 je povlečen kluzným povlakem 65 a jádro je vybaveno podélně probíhajícími průduchy 63 a 64, jež hornímu okraji okenního skla 70 umožňují vmáchnout se do jádra.

Jak bylo uvedeno výše, koextruze kluzného povlaku 21, 21' a 22 na těsnění 10 se provádí v běžné vytlačovací hlavě pro kluzný povlak s děleným blokem 90, který obsahuje bloky 93 a 94 zobrazené na obrázku 4. Blok vytlačovací hlavy 93 je na prvním povrchu opatřen vstupním otvorem 11 pro jádro extrudátu z válce B1 vytlačovacího stroje a na druhém povrchu orientovaném k prvnímu v úhlu 90° výstupním otvorem pro kluzný povrch z válce B2 vytlačovacího stroje. Blok 94 vytlačovací hlavy má štěrbiny 95 určující šířku a tloušťku kluzného povlaku 21, 21' a 22 na zvolených podélných površích těsnění proti povětrnostním vlivům 10; a blok 94 vytlačovací hlavy má axiální vytlačovací otvor 96 tvarovaný podle požadovaných rozměrů těsnění ve tvaru U-profilu.

V následujících ilustrativních příkladech znamenají všechny odkazy na "díly" "hmotnostní díly". Všechny kluzné povlaky se vyráběly na vytlačovacím stroji se dvěma jednochodými šneky souhlasného směru o průměru 51 mm, ve kterém se tři pásma ve válci udržovala při teplotách v rozmezí od 160 °C do 200 °C v prvním pásmu, od 170 do 200 °C v druhém pásmu a od 180 do 200 °C ve třetím pásmu. Doba zdržení TPV ve válci byla 2 až 8 minut.

Odolnost proti oděru se měří metodou Standard Test for Resistance of Transparent Plastics to Surface Abrasion ASTM D1044-94, který je omezen na 500 cyklů. Poškození oděrem se měří procentuálním podílem propuštěného světla, které se při průchodu abradovaným úsekem odchýlí od dopadajícího svazku paprsků rozptylem vpřed. Při tomto hodnocení poškození oděrem se uvažuje pouze světelný tok odchylující se průměrně o více než 0,044 rad (2,5°).

Statické a dynamické koeficienty tření se měří pomocí

Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting (ASTM D 1894-90). Tato zkušební metoda zahrnuje stanovení koeficientu tření při rozběhu a koeficient kluzného tření plastových filmů a fólií při smyku na témže nebo jiném materiálu za specifikovaných zkušebních podmínek. Postup umožňuje užití buď stacionárního kluzného tělesa na pohyblivé rovině nebo pohyblivého kluzného tělesa na stacionární rovině. Protože oba postupy dávají u daného vzorku stejné koeficienty tření, užívá se druhého postupu.

V následující tabulce 1 se připravily tři kluzné povlaky podle stavu techniky smícháním tavených komerčních TPV s taveným komerčním statistickým kopolymerem s převažujícím podílem PP a minoritním podílem PE. Kluzný povlak se získává nanášením směsi s plnidlem na bázi oxidu křemičitého, amidu mastné kyseliny a silikonu pro snížení jejího koeficientu tření a dosažení přijatelné odolnosti proti poškození abrazí.

Tabulka 1

Kluzný povlak č.	1	2	3
Santoprene® 123-50	80	-	-
Santoprene® 101-87	-	72	80
Escorene® PD 9012	20	20	20
Hisil® 233	4	-	4
Kemamide® E	4	2	0,5
Silicone MB50-001	-	6	6
Vlastnosti			
Mez pevnosti v tahu, MPa (psi)	146,3 (2090)	183,4 (2620)	191,1 (2730)
Prodloužení, %	215	570	610

Modul 100%, MPa (psi)	147,0 (2100)	91,0 (1300)	88,9 (1270)
Tvrdość, Shore D	54D	43D	42D
Statický koeficient tření	0,3	0,48	0,39
Kinetický koeficient tření	0,26	0,43	0,35
Oděr podle Tabera, (@ 500 cyklů)	77	50	40

Poznámky:

123-50 a 101-87 jsou elastomery Santoprene® 50 Shore D a 87 Shore A, jež jsou dynamicky vulkanizovanými slitinami polypropylenu a EPDM

Hasil® 233 je oxid křemičitý

Kemamide® E je erucylamid firmy Witco Corp.

Silicone MB 50-001 je silikonová pryžová směs od firmy Dow-Corning.

Je zřejmé, že použití tvrdosti 50 Shore D (Santoprene® 123-50) pro snížení koeficientů tření má za následek zhoršení odolnosti proti oděru podle Tabera (čím vyšší číslo, tím větší poškození abrazí). Při použití měkčího TPV Santoprene® 101-87 (87 Shore A) a přidání silikonu se zlepšil jak prodloužení v %, tak i odolnost proti oděru, ale následkem je vyšší tření i když se ve směsi zachová Hasil 233.

V následujících formulacích kluzného povlaku se zachová TPV s 87 Shore A pro udržení potřebné nízké tvrdosti a k měkkosti též přispěje poměrně velký podíl mPP-g-TPU při zachování téhož podílu statistického kopolymeru PP-co-PE.

Tabulka 2

Kluzný povlak č.	4	5	6	7
Kontrola				
Santoprene® 101-87	72	5	5	36

Escorene® PD9012	20	-	15	20
mPP-g-TPU	-	87	72	36
Kemamide® E	2	2	2	2
Hisil® 233	-	-	-	-
Silicone MB50-001	6	6	6	6
Vlastnosti				
Tvrdość, Shore D	43	40	44	41
Statický koeficient tření	0,48	0,35	0,15	0,16
Kinetický koeficient tření	0,43	0,42	0,17	0,17
Oděr podle Tabera, (@ 500 cyklů)	50	56	21	39

Poznámky:

PP-g-TPU se připravil smícháním PP roubovaného maleinovou kyselinou (Polybond® 3000 od firmy Uniroyal) a termoplastického urethanu Texin DP-7 od firmy Bayer v tavenině.

Vzorky se připravily na stroji Plasticorder Brabender a lisováním.

Je zřejmé, že použití tvrdosti 87 Shore A pro zlepšení měkkosti a snížení koeficientů tření má za následek vynikající odolnost proti oděru podle Tabera a přidavek Hisil 233 je zbytečný. I když se v obou případech přidá totéž množství silikonu, odolnost proti oděru je nejlepší a koeficienty tření nejnižší, když se kombinuje mPP-g-TPU se statistickým kopolymerem PP a PE.

Ve třech z následujících formulací kluzných povlaků se kaučuk EPDM v kontrolním testu se Santorenem® 101-87 nahradil Trefsinem® TPV, v němž je PP smíchán v tavenině s butylkaučukem. V kluzném povlaku č. 9 byla polovina Santoprenu® v kontrolním vzorku nahrazena mPP-g-TPU; totéž

množství mPP-g-TPU se použilo ve formulacích č. 10-12 a zbývající polovinu představoval butylkaučukový elastomer Trefsin®. Kontrola neobsahuje žádný Trefsin® ani mPP-g-TPU. Jako v dřívějších případech se zachoval statistický kopolymer PP a PE a všechny kluzné povlaky s výjimkou kontrolních případů obsahují totéž množství mPP-g-TPU.

Tabulka 3

Kluzný povlak č.	8	9	10	11	12
Kontrola					
Santoprene® 101-87	72	36	-	-	-
Ampacet 49974, černý	-	-	5	5	5
Trefsin® W305	-	-	31	-	-
Trefson® 306	-	-	-	3	-
Trefsin® W309	-	-	-	-	31
Escorene® PD9012	20	20	20	20	20
PP-g-TPU	-	36	36	36	36
Kemamide® E	2	2	2	2	2
Hisil® 233	-	-	-	-	-
Silicone MB5001	6	6	6	6	6
Vlastnosti					
Tvrdość, Shore D	43	40	36	39	37
Statický koeficient tření	0,48	0,18	0,27	0,3	0,31
Kinetický koeficient tření	0,43	0,19	0,33	0,32	0,42
Oděr podle Tabera, (@ 500 cyklů)	50	36	43	58	54

Poznámky:

PP-g-TPU se připravil mícháním PP roubovaného maleinovou kyselinou (Polybond 3000 od firmy Uniroyal) a termoplastického urethanu Texin DP-7 od firmy Bayer v tavenině.

Vzorky se připravily na stroji Plasticorder Brabender a lisováním.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

~~(Převodní)~~

1. Těsnění na ochranu proti povětrnostním vlivům otvorů v konstrukcích, jejichž vnitřek se má chránit, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje:

jádro vyrobené vytlačováním a obsahující první termoplastický vulkanizát na bázi olefinu nebo elastomer (první TPV) s tvrdostí v rozmezí od 35 Shore A do 80 Shore D;

kluzný povlak z kopolymerní vrstvy integrálně spojené s uvedeným jádrem, tepelně spojený se zvoleným místem povrchu jádra, přičemž uvedený kluzný povrch obsahuje (1) druhý termoplastický vulkanizát nebo elastomer na bázi olefinu (TPV), tentýž jako první TPV nebo jiný, (2) reakční produkt (a) v tavenině smíchaného kopolymeru nenasyceného monomeru nesoucího skupinu anhydridu kyseliny naroubovaného na polypropylen s (b) roztaveným termoplastickým polyurethanem (TPU) a

(3) statistický kopolymer dvou nebo více α -olefinů obsahujících od 2 do 12 uhlíkových atomů, přičemž tato kluzná vrstva (2) má tvrdost nižší než 50 Shore D, odolnost proti oděru dle Tabera (měřenou při 500 cyklech) nižší než 50 a koeficienty tření jak statický tak dynamický (měřené podle ASTM D1894-90) nižší než 0,4.

2. Těsnění proti povětrnostním vlivům podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené jádro z prvního TPV má tvrdost v rozmezí od 35 Shore A do 60 Shore D, uvedený kluzný povlak má tvrdost v rozmezí od 30 Shore D do 45 Shore D, uvedený statistický kopolymer je obsažen v množství od 5 do 30 dílů na 100 dílů uvedeného kluzného povlaku a uvedený reakční produkt se vytvoří smícháním v tavenině roubovaného kopolymeru maleátovaného polypropylenu

s uvedeným roztaveným TPU.

3. Těsnění proti povětrnostním vlivům podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený druhý TPV má tvrdost v rozmezí od asi 85 Shore A do 45 Shore D a uvedený kopolymer je kopolymer ethylenu a vyššího α -olefinu a má poměr vyššího olefinu k polyethylenu v rozmezí od 70 do 99 %.

4. Těsnění proti povětrnostním vlivům podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že roztavená směs uvedeného druhého TPV a mPP-g-TPU má viskozitu nižší než je viskozita uvedeného prvního TPV.

5. Těsnění proti povětrnostním vlivům podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený kluzný povlak obsahuje přísadu vybranou ze skupiny kterou tvoří změkčovadlo, plnidlo a mazivo, přičemž kterákoliv z nich je přítomna v množství dostatečně malém, aby nepříznivě neovlivňovala ani tvrdost ani koeficienty tření, tedy nepřekračujícím 10 dílů hmotnostních na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

6. Těsnění proti povětrnostním vlivům podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený vyšší olefin je propylen, uvedené plnidlo je oxid křemičitý a uvedené mazivo je amid mastné kyseliny, přičemž všechny jsou obsaženy v množství v rozmezí od 0,5 do 5 dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

7. Kluzný povlak z roztavené směsi pro těsnění proti povětrnostním vlivům, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje

(1) termoplastický vulkanizát nebo elastomer (TPV) na

bázi olefinu s tvrdostí v rozmezí od 85 Shore A do 45 Shore D; (2) reakční produkt (a) v tavenině smíchaného kopolymeru nenasyceného monomeru nesoucího skupinu anhydridu kyseliny, roubovaného na polypropylen s (b) roztaveným termoplastickým polyurethanem (TPU); a (3) statistický kopolymer dvou nebo více α -olefinů obsahujících od 2 do 12 uhlíkových atomů, přičemž má tento kluzný povlak tvrdost nižší než 50 Shore D, odolnost proti oděru dle Tabera (měřenou při 500 cyklech) nižší než 50 a koeficienty tření jak statický tak dynamický nižší než asi 0,4.

8. Kluzný povlak podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený reakční produkt se vytvoří z roztavené směsi roubovaného kopolymeru maleátovaného polypropylenu s uvedeným TPU.

9. Kluzný povlak podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený TPV má tvrdost v rozmezí od asi 85 Shore A do 45 Shore D a uvedený kopolymer je kopolymer ethylenu a vyššího α -olefinu a v tomto kopolymeru je poměr vyššího olefinu k polyethylenu v rozmezí od 70 do 99 %.

10. Kluzný povlak podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tvrdost má v rozmezí od asi 30 Shore D do 45 Shore D.

11. Kluzný povlak podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený roubovaný kopolymer má index toku taveniny v rozmezí od 10 do 1.000 a uvedený TPU má elativní molekulovou hmotnost v rozmezí od asi 5.000 do 100.000.

12. Kluzný povlak podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr uvedeného vulkanizátu (TPV) k uvedenému reakčnímu produktu (mPP-g-TPU) je v rozmezí od 20:1 do 1:20.

13. Kluzný povlak podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený kluzný povlak obsahuje přísadu vybranou ze skupiny, kterou tvoří změkčovaadlo, plnidlo a mazivo, z nichž kterákoliv je přítomna v množství dostatečně malém, aby nepříznivě neovlivňovala ani tvrdost ani koeficienty tření, tedy nepřekračujícím 10 dílů hmotnostních na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

14. Kluzný povlak podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený vyšší olefin je propylen, uvedené plnidlo je oxid křemičitý a uvedené mazivo je amid mastné kyseliny, přičemž všechny jsou obsaženy v množství v rozmezí od 0,5 do 5 dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

15. Kompatibilizovaná kompozice termoplastického elastomeru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje homogenní směs smíchanou z 1) roztaveného termoplastického vulkanizátu nebo elastomeru (TPV) na bázi olefinu s teplotou tání v rozmezí od 130 °C do 180 °C, (2) reakčního produktu (a) v roztaveném stavu smíchaného kopolymeru nenasyceného monomeru nesoucího skupinu anhydridu kyseliny roubovaného na polypropylen s (b) termoplastickým polyurethanem (TPU); a (3) statistického kopolymeru dvou nebo více α -olefinů obsahujících od 2 do 12 uhlíkových atomů, přičemž má tento kompatibilizovaný elastomer tvrdost nižší než 50 Shore D, odolnost proti oděru dle Tabera (měřenou při 500 cyklech) nižší než 50 a koeficienty tření jak statický tak dynamický nižší než asi 0,4.

16. Kompatibilizovaný elastomer podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený reakční produkt se vytvoří smícháním tavenin roubovaného kopolymeru

maleátovaného polypropylenu s uvedeným TPU, a že uvedený TPV má tvrdost v rozmezí od 85 Shore A do 45 Shore D a uvedený kopolymer je kopolymer ethylenu a vyššího α -olefinu a poměr vyššího olefinu k polyethylenu v něm je v rozmezí od 70 do 99 %.

17. Kompatibilizovaný elastomer podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má tvrdost v rozmezí od 30 Shore D do asi 45 Shore D.

18. Kompatibilizovaný elastomer podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený roubovaný kopolymer má index toku taveniny v rozmezí od 10 do 1.000 a uvedený TPU má relativní molekulovou hmotnost v rozmezí od 5.000 do 100.000, a poměr uvedeného vulkanizátu (TPV) k uvedenému reakčnímu produktu (mPP-g-TPU) je v rozmezí od 20:1 do 1:20.

19. Kompatibilizovaný elastomer podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje přísadu vybranou ze skupiny, kterou tvoří změkčovadlo, plnidlo a mazivo, z nichž kterákoliv je přítomna v množství dostatečně malém, aby nepříznivě neovlivňovala ani tvrdost ani koeficienty tření, tedy nepřekračujícím 10 dílů hmotnostních na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

20. Kompatibilizovaný elastomer podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený vyšší olefin je propylen, uvedené plnidlo je oxid křemičitý a uvedené mazivo je amid mastné kyseliny, přičemž všechny jsou obsaženy v množství v rozmezí od 0,5 do 5 dílů na 100 dílů kopolymeru obsahujícího TPU.

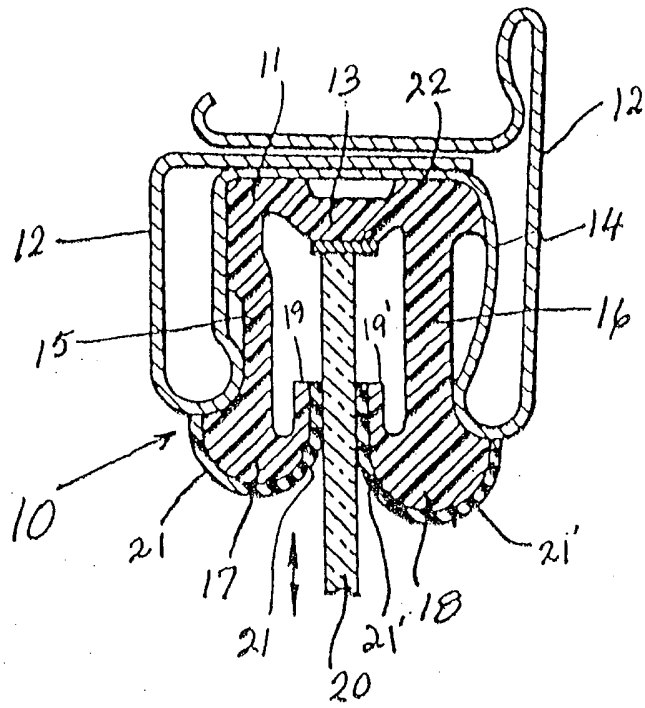


FIG. 1

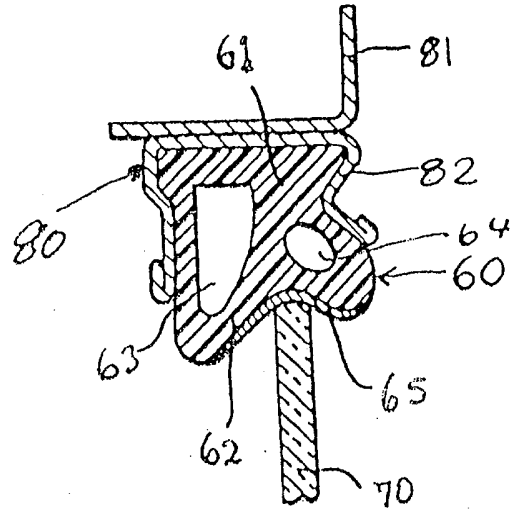


FIG. 3

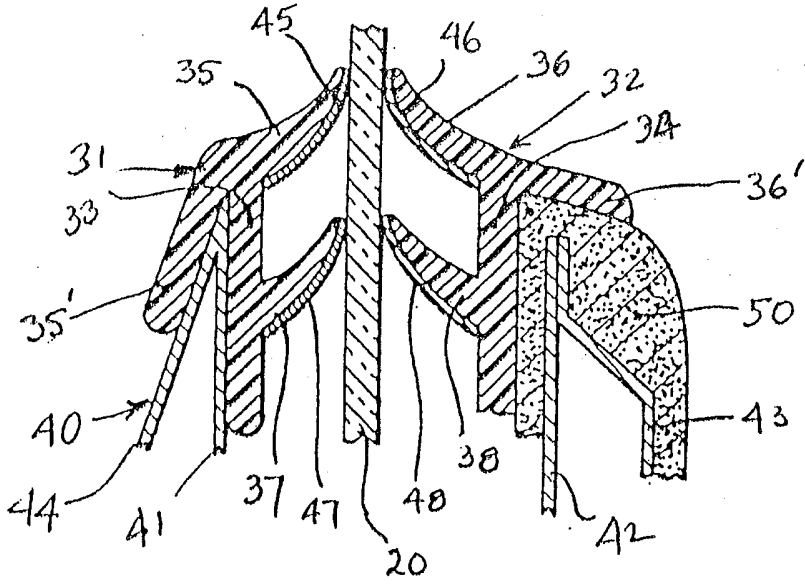


FIG. 2

