



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 10 127 T2** 2007.10.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 572 793 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 3/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 10 127.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/40243**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 814 121.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/058916**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.10.2007**

(30) Unionspriorität:
434261 P 18.12.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(73) Patentinhaber:
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
Wilmington, Del., US**

(72) Erfinder:
BLOOM, Sawyer Joy, Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **HOCHTEMPERATUR-LCP FÜR ABRIEBFESTIGKEIT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyesterzusammensetzung und einen Artikel, der eine hohe Verschleißbeständigkeit aufweist. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung bei hohen Temperaturen flüssige kristalline Polymere (FKP), die schmierende Füllstoffe für gute bis ausgezeichnete Verschleißbeständigkeit enthalten.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Flüssige kristalline Polymere (FKP) werden bei einer Reihe verschiedener Anwendungen, einschließlich Spritzgießharzen verwendet. FKP werden deshalb bei einer Reihe verschiedener Anwendungen verwendet, weil sie wünschenswerte (Kombinationen von) Eigenschaften aufweisen, die andere Polymere bisher nicht zu erreichen in der Lage gewesen sind. Viele FKP weisen bei hohen Temperaturen gute Eigenschaften auf, die beispielsweise zwischen 250°C und etwa 320°C nützlich sind. Bei einigen FKP ist behauptet worden, dass sie bei höheren Temperaturen nützlich sind, diese haben jedoch oft andere Nachteile, wie schlechte Verarbeitbarkeit, schlechte Dimensionsbeständigkeit und/oder schlechte Wärmebeständigkeit bei ihren Schmelzverarbeitungs- und/oder Anwendungstemperaturen. So sind FKP mit verbesserten Eigenschaften bei hohen Temperaturen wie Dimensionsbeständigkeit von Interesse. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, Hochtemperatur-FKP mit guter bis ausgezeichneter Verschleißbeständigkeit bei hohem PV (Druck × Geschwindigkeit) zur Hand zu haben.

[0003] Die folgenden Offenbarungen können bezüglich verschiedener Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung relevant sein und können wie folgt kurz zusammengefasst werden:

Die an George et al. vergebene US-Patentschrift 5789523 offenbart Polyimidzusammensetzungen, die durch Einarbeiten eines anorganischen, wärmebeständigen Blattsilicats geringer Härte wie Kaliglimmer, Talk und Kaolinit in die Zusammensetzung wesentlich verbessert werden können, was zu einer verbesserten Verschleißbeständigkeit und einem reduzierten Reibungskoeffizienten führt. Dieses Patent offenbart ein Mischmaterial und offenbart kein spezifisches Polyimid.

[0004] Die an Kaku et al. vergebene US-Patentschrift 5470922 offenbart polymere Mischungen von Polyimidvorläuferharzen und Polyamiden oder Polyestern, bevorzugt in Form flüssiger Kristallpolymere, die Polyimidprodukte mit ausgezeichneten physikalischen Charakteristiken und Spritzgießfähigkeiten bieten. Diese Patentschrift offenbart keine Hochtemperatur-FKP.

[0005] Die an Tsutsumi et al. vergebene US-Patentschrift 5312866 offenbart eine Spritzgießharzzusammensetzung umfassend 99,9 bis 50 Gewichts-% Polyimidmaterial und 0,1 bis 50 Gewichts-% PEK-(Polyetherketon-)Harz und/oder Polyesterharz und noch spezifischer umfassend das Polyesterharz, das dazu fähig ist, bei einer Temperatur von 420°C oder weniger eine anisotrope geschmolzene Phase zu bilden, und eine Spritzgießharzzusammensetzung auf Polyimidbasis, die die Harze und andere Zusatzmittel wie Phenolharz, Fluorescein, Graphit, Kohlefasern, aromatische Polyamidfasern, Kaliumtitanatfasern und einen Kristallisationsbeschleuniger umfasst und eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit, mechanische Festigkeit und Verarbeitbarkeit aufweist.

[0006] Die an Shibata et al. vergebene US-Patentschrift 5004497 offenbart ein Reibungsmaterial, das 0,85 bis 30 Gewichts-% Kohlefasern und 2 bis 20 Gewichts-% Aramidfasern enthält. Dieses Reibungsmaterial bietet Vorteile bezüglich der Hochtemperaturbeständigkeit des Reibungskoeffizienten, eine günstige Verschleißeigenschaft, Abwesenheit von Klebrigkeit und ungleichmäßiger Abnutzung und überlegene Abnutzungsverhinderungseigenschaften. Dieses Patent offenbart ein Duroplastmatrixmaterial.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Kurz ausgedrückt und einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung gemäß wird eine Zusammensetzung bereitgestellt umfassend einen flüssigen kristallinen Polyester (FKP) als Matrixmaterial, die ein Einsetzen der Schmelztemperatur bei mehr als 320°C aufweist, enthaltend mindestens zwei schmierende Füllstoffe, wobei die Zusammensetzung ein Einsetzen der Schmelztemperatur bei mindestens 320°C und eine Verschleißbeständigkeit von mindestens 1,75 MPa·m/s (50.000 psi·fpm) aufweist, wobei das flüssige kristalline Polyestermaterial sich wiederholende Einheiten aufweist, die von 4-Hydroxybenzoesäure, 4,4'-Biphenol, Terephthalsäure und von einer oder beiden von 2,6-Naphthalindicarbonsäure und

Isophthalsäure deriviert sind und

wobei mindestens ein Füllstoff ein Graphitmaterial und der mindestens zweite Füllstoff ein Kohlefasermaterial ist.

[0008] Während die vorliegende Erfindung im Zusammenhang mit einer bevorzugten Ausführungsform derselben beschrieben wird, sollte man sich im Klaren darüber sein, dass es nicht beabsichtigt ist, die Erfindung auf diese Ausführungsform zu beschränken.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0009] Bei der vorliegenden Erfindung sind bei hoher Temperatur flüssige kristalline Polymere (FKP), die schmierende Füllstoffe enthalten, in der Lage, eine „gute“ bis „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit bei PV von mindestens 1,75 MPa beizubehalten. Zum Zwecke dieser Anmeldung werden diese FKP, die ein Einsetzen der Schmelztemperatur bei mindestens 320°C aufweisen, als Hochtemperatur-FKP betrachtet. Außerdem definiert für die Zwecke dieser Anmeldung die folgende Tabelle 1 die Klassifikationen der Verschleißbeständigkeit (d.h. „gut“, „ausgezeichnet“ usw.) mit Bezug auf den Abnutzungsfaktor.

Schaubild 1

Klassifikation der Verschleißbeständigkeit	Verschleißfaktor ($\text{cm}^3\text{-s/m-kg-h}$) $\times 10^{-6}$
Ausgezeichnet	Weniger als 50
Gut bis mäßig	Weniger als 100
Geringfügig	100-120
Inakzeptabel	Mehr als 120

[0010] Die schmierenden Füllstoffe zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung umfassen Graphit, Kohlefaser, Fluorpolymer, Molybdändisulfid, Glimmer, Talk, Zinkoxid, Wolframcarbid, Silicon, Ruß, teilchenförmiges Polyimid, Bornitrid, Aramid, Kaliumtitanat, Bariumtitanat und Polytetrafluorethylen (PTFE) und Kombinationen derselben.

[0011] Eine umfangreiche Reihe verschiedener Polyimide sind zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet, einschließlich diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 3179614 beschrieben sind, deren Lehren hier mit Verweis eingefügt werden. Die hier beschriebenen Polyimide werden aus mindestens einem Diamin und mindestens einem Anhydrid hergestellt. Bevorzugte Diamine, die verwendet werden können, umfassen m-Phenylendiamin (MPD), p-Phenylendiamin (PPD), Oxydianilin (ODA), Methyldianilin (MDA) und Toluoldiamin (TDA). Bevorzugte Anhydride, die verwendet werden können, umfassen Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA), Biphenyldianhydrid (BPDA), Trimellitsäuredianhydrid (TMA), Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA), Maleinsäuredianhydrid (MA) und Nadinsäuredianhydrid (NA).

[0012] Bevorzugte Polyimide umfassen diejenigen, die aus den folgenden Kombinationen von Anhydrid und Diamin hergestellt sind: BTDA-MPD, MA-MDA, BTDA-TDA-MPD, BTDA-MDA-NA, TMA-MPD & TMA-ODA, BPDA-ODA, BPDA-MPD, BPDA-PPD, BTDA-4,4'-diaminbenzophenon und BTDA-bis(p-phenoxy)-p,p'-biphenyl. Ein besonders zufriedenstellendes Polyimid, das bei der vorliegenden Erfindung nützlich ist, ist dasjenige, das aus Pyromellitsäuredianhydrid und 4,4'-Oxydianilin (PMDA-ODA) hergestellt ist.

[0013] Das Polyestermatrixmaterial ist bevorzugt ein flüssiges kristallines Polymer (FKP) mit sich wiederholenden Einheiten, die von 4-Hydroxybenzoesäure, 4,4'-Biphenol, Terephthalsäure und einem oder beiden von 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Isophthalsäure deriviert sind.

[0014] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die FKP-Matrix zwei schmierende Füllstoffe, wie in Tabelle 6 gezeigt, enthält. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein FKP-Matrixmaterial enthaltend mindestens drei schmierende Füllstoffe für eine gute bis ausgezeichnete Verschleißbeständigkeit, wie in Schaubild 1 definiert. Ein Beispiel von drei schmierenden Füllstoffen, jedoch nicht darauf beschränkt, umfasst bei dieser Ausführungsform die Verwendung von Glimmer, Graphit und Kohlefaser in dem FKP-Matrixmaterial. Eine bevorzugteste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält vier schmierende Füllstoffe in einer FKP-Matrix zur guten bis ausgezeichneten Verschleißbeständigkeit, wie in Schaubild 1 definiert. Ein Beispiel von vier schmierenden Füllstoffen, jedoch nicht darauf beschränkt, umfasst bei dieser Ausführungsform die Verwendung von Glimmer, Graphit, teilchenförmigem Polyimid und Kohlefaser in dem FKP-Matrixmaterial.

[0015] Artikel, die eine gute bis ausgezeichnete Verschleißbeständigkeit erfordern, sind eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Typische Artikel umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Lager, Getriebe, Buchsen und Bürstendichtungsscheiben.

[0016] Die vorliegende Erfindung wird noch weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, in denen sich Teile und Prozentsätze auf das Gewicht beziehen, es sei denn, es wird etwas Anderes angegeben. In den Beispielen wurden Verschleißproben durch maschinelles Bearbeiten von Testblöcken der beschriebenen Zusammensetzung hergestellt. Eine Kontaktfläche einer Breite von 6,35 mm (0,25 Zoll) eines Verschleiß-Abriebtestblocks wurde maschinell auf eine derartige Krümmung bearbeitet, dass sie dem äußeren Umfang eines Metallpaarungsringes eines Durchmessers von 35 mm (1,38 Zoll) × einer Breite von 9,74 mm (0,34 Zoll) entsprach. Die Blöcke wurden im Ofen getrocknet und auf Trockenmittel gehalten, bis sie getestet wurden.

BEISPIELE

[0017] Die T_m (d.h. Schmelztemperatur) und die Schmelzeinsatztemperatur wurden unter Anwendung einer Erhitzungsrate von 25°C/Minute entweder mit einem Doppelproben-Differentialscanningkalorimeter, Modell 1090, von DuPont, oder einem Differentialscanningkalorimeter, Modell 2010, von TA Instruments, ASTM D3418 gemäß bestimmt. Das erfindungsgemäße FKP wies einen Schmelzeinsatzpunkt von mindestens 320°C auf. Der Schmelzpunkt wird als der Gipfel der Schmelzendotherme beim zweiten Erhitzen, durch Differentialscanningkalorimetrie gemessen, angenommen.

Tabelle 1

Einsetzen des Schmelzens und T_m

FKP	Einsetzen (°C)	T _m (°C)
Zenite® 4000	250	323
Zenite® 6000	286	337
Zenite® 7000	285	348
Zenite® 9100	303	318
Sumitomo® E5000	332	399
Xydar® RC-210B	351	407
Zenite® 9900HT	364	434

[0018] Zusätzlich zu den FKP-Materialien in Tabelle 1 wurde Cypek® HT-M (von Cytec Industries, Inc., hergestellt) getestet, um einen Vergleich eines Nicht-FKP-Matrixmaterials mit einem FKP-Matrixmaterial bei der vorliegenden Erfindung zu bieten. Cypek® HT-M ist ein Polyetherketonketon (PEKK) und weist ein Einsetzen der Schmelztemperatur von 334°C und eine T_m von 358°C auf.

[0019] Es wurden Verschleißtests unter Anwendung eines Falex-Ring-und-Block-Abnutzungs- und Reibungstesters Nr. 1 durchgeführt. Die Vorrichtung ist in der ASTM-Testmethode D2714 beschrieben. Nach dem Wiegen wurde der trockene Block gegen den rotierenden Metallring montiert und mit dem ausgewählten Testdruck gegen diesen gedrückt. Die Rotationsgeschwindigkeit des Rings wurde auf die erwünschte Geschwindigkeit eingestellt. Es wurde kein Schmiermittel zwischen den aufeinanderpassenden Oberflächen verwendet. Die Ringe bestanden aus SAE 4620-Stahl, Rc 58-63, 6-12 RMS. Für jeden Test wurde ein neuer Ring verwendet. Die Testzeit betrug 24 Stunden, mit der Ausnahme des Falls, wo die Reibung und Abnutzung hoch waren, in welchem Fall der Test früh beendet wurde. Die Reibungskraft wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Am Ende der Testzeit wurde der Block abmontiert, gewogen und die Abnutzung unter Anwendung der folgenden Berechnung des Abnutzungsfaktors berechnet:

Abnutzungsvolumen (cm³-s/m-kg-h) = Gewichtsverlust (Gramm)/(Materialdichte (g/cm³) × Testdauer (h) × Belastung (kg) × Geschwindigkeit (m/s)).

[0020] Für den Abnutzungsfaktor ist eine geringe Zahl erwünscht und für den Reibungskoeffizienten ist eine geringe Zahl oder ein geringer Bereich erwünscht. Der Reibungskoeffizient liegt bevorzugt bei < 0,20. Wenn eine Probe als dahingehend betrachtet wird, dass sie den Verschleißtest nicht bestanden hat, so wird das Schmelzen der Probe derart beobachtet, dass kein nützlicher Gewichtsverlust errechnet werden kann.

BEISPIEL 1:

[0021] In Beispiel 1 wurden fünfundsechzig (65) Gewichtsprozent eines flüssigen kristallinen Polyesters (Zenite® 9900HT, von DuPont hergestellt) mit 10 Gewichtsprozent synthetischem Graphit 4767 (von Asbury Graphite Mills, Inc. hergestellt), 10 Gewichtsprozent gemahlener Kohlefaser Amoco VMX26 (d.h. von Amoco hergestellt), 5 Gewichtsprozent Glimmer (Alsibronz 10, von Engelhard Corp. hergestellt) und 10 Gewichtsprozent teilchenförmigem Polyimidharz (z.B. Vespel® SP-1, von DuPont hergestellt) gemischt. Das Mischen wurde durch Verwenden eines Doppelschneckextruders von 30 mm, dessen Zylinder für die Zonen 2 bis 5 auf 390°C, für die Zonen 6 bis 9 auf 385°C eingestellt waren und wobei die Düse bei 410°C zwei Abzugsöffnungen in den Zonen 4 und 8 aufwies, durchgeführt. Das Abschrecken erfolgte durch Sprühen von Wasser. Der Strang wurde mit Hilfe eines Standardrotationsmesserschneiders zu Granulat zerschnitten. Das Granulat wurde zu Standardzugprüfstangen nach ASTM (D-638) einer Dicke von 6,4 mm unter Anwendung einer Einspanndruck-Spritzgießmaschine von 145 Tonnen und einer Kapazität von 170 g geformt. Das Profil war wie folgt: Hinteres Teil 370°C, mittleres Teil 400°C, vorderes Teil 405°C und Düse 405°C. Die Form wurde auf 130°C eingestellt. Die Spritzbedingungen waren Verstärkung 1 sec, Injektion 15 sec, Haltezeit 15 sec, Injektionsdruck 3,4 MPa, Stößelgeschwindigkeit schnell, Schneckengeschwindigkeit 120 UpM und Mindeststaudruck. Die Proben wurden durch maschinelles Bearbeiten zu Testproben verarbeitet. Das Verschleißprüfen erfolgte bei PV (Druck × Geschwindigkeit), wie in Tabelle 2 angegeben. Die Ergebnisse der Probe Nr. 1 zeigen eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit (vergleiche Schaubild 1). Bei einem PV von 1,75 MPa-m/s (50.000 psi-fpm) zeigt der Verschleißfaktor eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit an. Noch erstaunlicher ist, dass bei einem PV von 3,5 MPa-m/s (100.000 psi-fpm) der Verschleißfaktor immer noch eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit (weniger als $50 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{-s/m-kg-h}$) bei einem Matrixmaterial von Zenite® 9900HT bei einer Schmelzeinsetztemperatur von 364°C anzeigt. Normalerweise ist bei einem PV von 3,5 MPa-m/s (100.000 psi-fpm) ein Versagen aufgrund der Unfähigkeit des Polymers, dem Wärmearaufbau zu widerstehen, der durch die Kombination von Reibungskräften, Belastung und Geschwindigkeit verursacht wird, wodurch das Schmelzen erfolgt, zu erwarten. Man glaubt, dass die Kombination des Hochtemperatur-FPK mit den schmierenden Füllstoffen eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit bei diesem PV-Niveau bietet.

Tabelle 2

Probe Nr.	PV (MPa-m/s)	Verschleißfaktor ($\text{cm}^3\text{-s/m-kg-h}$) $\times 10^{-6}$	Reibungs- koeffizient
1	1,75	23,6	0,14
1	3,5	25,2	0,13

BEISPIEL 2:

[0022] In Beispiel 2 wurden fünfundsechzig (65) Gewichtsprozent eines flüssigen kristallinen Polyesters (DuPont Zenite® 7000) mit 10 Gewichtsprozent synthetischem Graphit 4767 (Asbury), 10 Gewichtsprozent gemahlener Kohlefaser Amoco VMX26 (Amoco), 5 Gewichtsprozent Glimmer (Alsibronz 10 (Engelhard)) und 10 Gewichtsprozent teilchenförmigem Polyimidharz (DuPont, Vespel® SP-1) gemischt. Die Mischung wurde durch Verwenden eines Doppelschneckextruders von 30 mm, dessen Zylinder auf 320°C eingestellt waren und wobei die Düse bei 335°C zwei Abzugsöffnungen in den Zonen 4 und 8 aufwies, durchgeführt. Das Abschrecken erfolgte durch Sprühen von Wasser. Der Strang wurde mit Hilfe eines Standardrotationsmesserschneiders zu Granulat zerschnitten. Das Granulat wurde zu Standardzugprüfstangen nach ASTM (D-638) einer Dicke von 6,4 mm unter Anwendung einer Einspanndruckspritzgießmaschine von 145 Tonnen und einer Kapazität von 170 g geformt. Das Profil war wie folgt: Hinteres Teil 335°C, mittleres Teil 340°C, vorderes Teil 340°C und Düse 345°C. Verstärkung 1,5 sec, Injektion 5 sec, Haltezeit 15 sec, Injektionsdruck 5,5 MPa, Stößelgeschwindigkeit schnell, Schneckengeschwindigkeit 115 UpM und Staudruck 0,3 MPa. Die Proben wurden durch maschinelles Bearbeiten zu Testproben verarbeitet. Das Verschleißprüfen erfolgte bei PV (Druck × Geschwindigkeit), wie in Tabelle 3 angegeben.

[0023] In Tabelle 3 wurde Zenite® 7000 (DuPont) als Matrixmaterial verwendet und es wies eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit bei PV von: 1,75 MPa-m/s (50.000 psi-fpm) und 2,63 MPa-m/s (75143 psi-fpm) auf. Jedoch schmolz die Probe bei 3,5 MPa-m/s (100.000 psi-fpm). Zenite® 7000 (DuPont) weist eine Einsatztemperatur von 285°C auf, die niedriger ist als bei dem erfindungsgemäßen Hochtemperatur-FKP (d.h. 320°C.).

Tabelle 3

Probe Nr.	PV (MPa-m/s)	Verschleißfaktor (cm ³ -s/m-kg-h) x 10 ⁻⁶	Reibungs- koeffizient
2	1,75	30,7	0,07
2	2,63	27,4	0,075
2	3,5	Geschmolzen	Geschmolzen

BEISPIEL 3:

[0024] Die gleiche Probenherstellungsmethode, die in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde in Beispiel 3 verwendet. Fünfundsechzig (65) Gewichtsprozent eines flüssigen kristallinen Polyesters (E5000, von Sumitomo hergestellt) wurden mit 10 Gewichtsprozent synthetischem Graphit 4767 (Asbury), 10 Gewichtsprozent gemahlener Kohlefaser Amoco VMX26 (Amoco), 5 Gewichtsprozent Glimmer (Alsibronz 10 (Engelhard)) und 10 Gewichtsprozent teilchenförmigem Polyimidharz (DuPont, Vespel® SP-1) gemischt. Das Verschleißtesten wurde bei PV (Druck x Geschwindigkeit), wie in Tabelle 4 angegeben, durchgeführt. Bei der Probe 3 wird die „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit wie in Beispiel 1 bei 1,75 MPa-m/s und 3,5 MPa-m/s beibehalten. Das Matrixmaterial ist Sumitomo E5000 und es weist eine Schmelzeinsatztemperatur von 332°C auf. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein Matrixmaterial mit einer Schmelzeinsatztemperatur von über 320°C eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit aufweist. Man glaubt des Weiteren, dass die schmierenden Füllstoffe in Kombination mit dem Hochtemperaturmatrixmaterial eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit bieten.

Tabelle 4

Probe Nr.	PV (MPa-m/s)	Verschleißfaktor (cm ³ -s/m-kg-h) x 10 ⁻⁶	Reibungs- koeffizient
3	1,75	23,6	0,092
3	3,5	28,4	0,092

BEISPIEL 4:

[0025] Die gleiche Probenherstellungsmethode, die in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde in Beispiel 4 verwendet. Fünfundsechzig (65) Gewichtsprozent eines flüssigen kristallinen Polyesters Zenite® 9100 (DuPont) wurden mit 10 Gewichtsprozent synthetischem Graphit 4767 (Asbury), 10 Gewichtsprozent gemahlener Kohlefaser Amoco VMX26 (Amoco), 5 Gewichtsprozent Glimmer (Alsibronz 10 (Engelhard)) und 10 Gewichtsprozent teilchenförmigem Polyimidharz (Vespel® SP-1 (DuPont)) gemischt. Das Verschleißtesten wurde bei PV, wie in Tabelle 5 angegeben, durchgeführt.

[0026] Das Beispiel 4 weist eine „gute“ Verschleißbeständigkeit (vergleiche Schaubild 1) bei 1,75 MPa-m/s und ein Versagen bei 3,5 MPa-m/s auf. Das Matrixmaterial weist eine Schmelzeinsatztemperatur von 303°C auf, die unterhalb den 320°C der vorliegenden Erfindung liegt.

Tabelle 5

Probe Nr.	PV (MPa-m/s)	Verschleißfaktor (cm ³ -s/m-kg-h) x 10 ⁻⁶	Reibungs- koeffizient
4	1,75	51,8	0,21
4	3,5	Geschmolzen	geschmolzen

BEISPIEL 5:

[0027] 70 Gewichtsprozent Aurum® JCL-3010-Harz (von Mitsui Chemical Co. hergestellt) und 10 Gewichtsprozent Aurum® JCL-3030-Harz (Mitsui) wurden mit Polymeren unter Anwendung der gleichen Methodologie

wie in Beispiel 1 vermischt. Die Aurum®-Harze sind selbstschmierende, mit Kohlefaser gefüllte thermoplastische Polyimide. Dieses Beispiel zeigt ein gemischtes thermoplastisches Polyimid und FKP-Matrixmaterial enthaltend zwei schmierende Füllstoffmaterialien, von denen eines eine Kohlefaser ist. Das Verschleißtesten erfolgte bei einem PV von 3,5 MPa-m/s und die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

[0028] Die Wahl des FKP und der Harze für das Vermischen ist kritisch bezüglich des Erhaltens der erwünschten Verschleißbeständigkeit. Dies wird durch die Ergebnisse von Tabelle 6 veranschaulicht. Der Verschleißtest wurde bei einem PV von 3,5 MPa-m/s (100.000 psi-fpm) für die in Tabelle 6 aufgeführten FKP-Materialien durchgeführt. Die Proben 7 und 8 weisen eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit bei diesem PV auf, während die übrigen Proben in Tabelle 6 versagten. Die in den Proben 7 und 8 mit Aurum® vermischten FKP wiesen eine Schmelzeinsetztemperatur über 320°C auf. Die Proben 5 und 6 versagten und jedes der mit Aurum® Harz (Mitsui) vermischten Materialien wies ein Einsetzen der Schmelztemperatur unter derjenigen der vorliegenden Erfindung (< 320°C) auf. Die Probe 9 zeigt, dass das Mischen mit einem Nicht-FKP mit einer Schmelzeinsetztemperatur von mindestens 320°C nicht ausreicht, um eine gute bis ausgezeichnete Verschleißbeständigkeit zu erreichen. Das PEKK-Material in Beispiel 9 weist eine Schmelzeinsetztemperatur von 334°C auf.

[0029] Die Ergebnisse zeigen, dass die Proben, die versagten, den Wärme- und Dimensionsansprüchen des hohen PV selbst bei einer Hochtemperaturmatrix wie Aurum®-Harzen (Mitsui) (~388°C Tm) nicht standhalten konnten. Die Verwendung eines Hochtemperatur-FKP mit schmierenden Füllstoffen erreicht die erwünschte Verschleißbeständigkeit.

Tabelle 6

Probe Nr.	Flüssiger kristalliner Polyester	Verschleißfaktor (cm ³ -s/m-kg-h) x 10 ⁻⁶	Reibungskoeffizient
5	Zenite® 7000	Geschmolzen	Geschmolzen
6	Zenite® 9100	Geschmolzen	Geschmolzen
7	Zenite® 9900HT	48,5	0,21
8	Sumitomo® E5000	38,6	0,13
9	Cypek® HT-M	Geschmolzen	Geschmolzen

BEISPIEL 6:

[0030] Die gleiche Probenherstellungsmethode, die in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde in Beispiel 6 verwendet. Siebzig (70) Gewichtsprozent eines flüssigen kristallinen Polyesters (Sumitomo E5000) wurden mit 10 Gewichtsprozent synthetischem Graphit 4767 (Asbury), 5 Gewichtsprozent gemahlener Kohlefaser Panex® 33MF (von Zoltek® hergestellt) und 10 Gewichtsprozent Glimmer (Alsibronz 10 (Engelhard)) gemischt. Das Verschleißtesten wurde bei PV (Druck x Geschwindigkeit), wie in Tabelle 7 angegeben, durchgeführt. Diese Probe bietet eine Veranschaulichung, die zeigt, dass das Matrixmaterial mit drei Füllstoffen bei einem PV von 1,75 MPa-m/s (50.000 psi-fpm) eine „ausgezeichnete“ Verschleißbeständigkeit aufweist.

Tabelle 7

Probe Nr.	PV (MPa-m/s)	Verschleißfaktor (cm ³ -s/m-kg-h) x 10 ⁻⁶	Reibungskoeffizient
10	1,75	30	0,14

[0031] Es ist daher offensichtlich, dass erfindungsgemäß, eine bei Hochtemperatur flüssige kristalline Polyesterzusammensetzung bereitgestellt worden ist, die bei einem PV von mindestens 1,75 MPa-m/s (50.000 psi-fpm) eine hohe Verschleißfestigkeit bietet, die die Ziele und Vorteile, die hier aufgeführt sind, vollständig erfüllt. Diese Erfindung ist zwar in Verbindung mit einer spezifischen Ausführungsform derselben beschrieben worden, es ist jedoch offensichtlich, dass viele Alternativen, Modifikationen und Variationen denjenigen, die mit dem Stand der Technik vertraut sind, offensichtlich sind. Dementsprechend sollen alle derartigen Alternativen, Modifikationen und Variationen, die unter den Geist und den breiten Umfang der beiliegenden Ansprüche fal-

len, eingeschlossen sein.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend einen flüssigen kristallinen Polyester (FKP) als Matrixmaterial, die ein Einsetzen der Schmelztemperatur bei mehr als 320°C aufweist, enthaltend mindestens zwei schmierende Füllstoffe, wobei die Zusammensetzung ein Einsetzen der Schmelztemperatur bei mindestens 320°C und eine Verschleißbeständigkeit unter Bedingungen von mindestens 1,75 MPa-m/s (50.000 psi-fpm) aufweist, wobei das flüssige kristalline Polyestermaterial sich wiederholende Einheiten aufweist, die von 4-Hydroxybenzoesäure, 4,4'-Biphenol, Terephthalsäure und von einer oder beiden von 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Isophthalsäure deriviert sind und wobei mindestens ein Füllstoff ein Graphitmaterial und der mindestens zweite Füllstoff ein Kohlefasermaterial ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, des Weiteren umfassend einen dritten Füllstoff, wobei der dritte Füllstoff 1-20 Gew.-% beträgt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei der dritte Füllstoff ein Glimmermaterial ist.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren umfassend einen vierten Füllstoff, wobei der vierte Füllstoff 0-15 Gew.-% beträgt.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei der vierte Füllstoff ein teilchenförmiges Polyimid ist.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das flüssige kristalline Polyester material, das 65 Gew.-% beträgt, vier Füllstoffe enthält, wobei die Füllstoffe: (A) 10 Gew.-% Graphit; (B) 10 Gew.-% Kohlefaser; (C) 5 Gew.-% Glimmer; und (D) 10 Gew.-% teilchenförmiges Polyimid enthalten.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung unter Bedingungen von mindestens 1,75 MPa-m/s (50.000 psi-fpm zumindest) eine gute Verschleißfestigkeit aufweist.
8. Artikel hergestellt aus einer Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen