

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

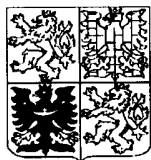
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2713-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26. 02. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.02.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/396047**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/02591**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/31055**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 K 5/10
C 08 K 5/11

(71) Přihlášovatel:

HOECHST CELANESE CORPORATION,
Somerville, NJ, US;

(72) Původce:

Forschirm Alex, Parsippany, NJ, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Termoplastická polymerní kompozice se zlepšenými vlastnostmi proti opotřebování, způsob zlepšení odolnosti vůči povrchovému opotřebování a tvarovaný výrobek

(57) Anotace:

Samomazací polymerní kompozice charakterizovaná tím, že je tvořena směsí taveniny termoplastického polymeru a lubrikačního systému obsahujícího polyethyleny o ultravysoké molekulové hmotnosti, polyester, kovové soli kyseliny, vápenaté soli, antioxidanty a stabilizátory. Tuto kompozici je možno použít k přípravě tvarovaných výrobků, které projevují zlepšenou povrchovou odolnost k opotřebování a zlepšené koeficienty tření.

CZ 2713-97 A3

70 2413-97

č.j.	66080
DOŠLO	10. IX. 97
URÁD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

Termoplastická polymerní kompozice se zlepšenými vlastnostmi proti opotřebovávání, způsob zlepšení odolnosti vůči povrchovému opotřebovávání a tvarovaný výrobek

Dosavadní stav techniky

Vynález se týká termoplastické polymerní kompozice se samomaznými vlastnostmi a se zlepšenými vlastnostmi vůči opotřebovávání, která obsahuje termoplastický polymerní a lubrikační systém, přičemž tato kompozice je vhodná pro přípravu tvarovaných (resp. lisovaných) výrobků. Vynález se rovněž týká způsobu zlepšení odolnosti vůči povrchovému opotřebovávání u těchto termoplastických tvarovaných výrobků. Tyto tvarované výrobky připravené z uvedené kompozice projevují malé tření a rovněž mají snížené povrchové opotřebovávání při zatížení.

Dosavadní stav techniky

Termoplastické polymerní materiály, to znamená polyamidy, polyestery, polyfenylsulfidy, polyoxymethylen, polyolefiny, styrenové polymerní látky a polykarbonáty, jsou charakterizovány jako polymery, které projevují vyjímečné mechanické a elektrické vlastnosti, a rovněž tak dobrou tvarovatelnost a chemickou odolnost. Ovšem na druhé straně mohou tyto polymery projevovat neodpovídající tribologické vlastnosti, jestliže jsou použity v určitém prostředí, kdy jsou vystaveny namáhání třením, jako je například kontakt plastické látky s kovem, mezifázové kontakty plastické látky s plastickou látkou, atd. Pokud se týče těchto termoplastických polymerních materiálů, bylo již použito mnoho lubrikačních (neboli mazacích) systémů za účelem

zlepšení jejich vlastností vztahujících se ke tření a opotřebovávání u tvarovaných výrobků, které byly vyrobeny z uvedených kompozic obsahujících tyto lubrikační systémy, ovšem při některých aplikacích bylo znemožněno použití určitých mazacích látek, neboť by mohlo docházet k případným kontaminacím, jako například při manipulaci s potravinami, při přípravě oděvů a v těkavém prostředí.

V tomto oboru byly tedy činěny pokusy zlepšit vlastnosti týkající se tření a snížené povrchového opotřebovávání výrobků připravených z těchto termoplastických polymerů inkorporováním lubrikačních systémů přímo do polymerní matrice před výrobou tvarovaných výrobků z těchto kompozic. Podle dosavadního stavu techniky bylo vyzkoušeno mnoho různých materiálů, jako jsou například pevná maziva a vlákna (jako například grafit, slída, oxid křemičitý, mastek, nitrid bóru a sirník molybdenu), dále různé parafinové vosky, ropné frakce a syntetické mazací oleje, a rovněž i další polymery (jako je například polyethylen a polytetrafluorethylen), které byly přidávány do těchto termoplastických polymerů ke zlepšení jejich vlastností týkajících se tření a opotřebovávání. Ovšem přídavek mnoha z těchto aditiv v různých kombinacích k termoplastickým polymerům, i když bylo dosaženo zlepšení tribologických vlastností, způsoboval snížení jejich jiných dalších požadovaných fyzikálních a mechanických vlastností. V případě některých aditiv bylo zjištěno, že jsou vhodná pro krátkodobá použití v prostředí, kdy jsou podrobeny vysokým rychlostem a zatížením. Ovšem třecí charakteristiky mnoha z těchto lubrikačních systémů se významně zhoršovala při dlouhodobém používání při zvýšeném zatížení.

Z výše uvedeného vyplývá, že v tomto oboru existuje

potřeba vyvinout netoxické, samomazné termoplastické kompozice, které by projevovaly odolnost k povrchovému opotřebovávání a malé tření při zvýšeném zatížení během delších časových intervalů. Tyto vhodné kompozice, jestliže jsou použity pro výrobu tvarovaných výrobků by měly zachovávat svoje požadované fyzikální a mechanické vlastnosti spojované s termoplastickými polymery po dlouhou dobu, přičemž by měly být bezpečně použitelné pro manipulaci s potravinami a v průmyslu výroby látek.

Podstata vynálezu

Předmětný vynález se týká samomazacích kompozic vhodných pro výrobu tvarovaných výrobků s malým třením, které jsou charakterizovány taveninovou směsí obsahující od asi 70 hmotnostních procent do asi 99,5 hmotnostních procent termoplastického polymeru a od asi 30 hmotnostních procent do asi 0,5 hmotnostního procenta lubrikačního systému, přičemž tento lubrikační systém je možno charakterizovat jako polyolefin, s ultra vysokou molekulovou hmotností, pentaerythritoltetrestearát (PETS) a uhličitán vápenatý. Do této kompozice je možno přidávat pomocná činidla, které nezhoršují charakteristiky kompozice podle vynálezu a které slouží ke zlepšení fyzikálních vlastností a zpracování, jako jsou například disperze lubrikačního systému v polymerní matici.

Tyto kompozice mohou být formovány do samomazacích tvarovaných výrobků, jako jsou například ložiska, ozubené převody, vačky, válečky, kluzné desky, kladky, páky, vodící zařízení, dopravníkové články, atd., které vykazují dobré vlastnosti pokud se týče tření, a tyto prvky jsou použitelné při četných aplikacích, kdy je požadováno použití částí

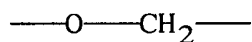
vykazujících nízké tření a snížené opotřebovávání.

Předmětný vynález se týká samomazacích kompozic, které je možno zpracovávat do tvarovaných výrobků projevujících dobré třecí vlastnosti. Všeobecně je možno uvést, že tyto kompozice jsou charakterizovány jako směs obsahující asi 70 procent hmotnostních až asi 99,5 procent hmotnostních termoplastického polymeru a asi 30 procent hmotnostních až asi 0,5 procenta hmotnostního lubrikačního systému. V typickém provedení mohou tyto kompozice obsahovat asi 85 procent hmotnostních až asi 99 procent hmotnostních termoplastického polymeru a asi 15 až asi 1 hmotnostní procento lubrikačního systému. Ve výhodném provedení podle vynálezu tato kompozice obsahuje asi 98 procent hmotnostních termoplastického polymeru a asi 2 hmotnostní procenta lubrikačního systému, vztaženo na celkovou hmotnost této kompozice.

Tímto uvedeným termoplastickým polymerem, který je možno použít k přípravě samomazací kompozice podle předmětného vynálezu, může být obecně polymer vybraný ze souboru zahrnujícího polyamidy, polyestery, polyfenylensulfidy, polyolefiny, polyoxymethyleny, styrenové polymery a polykarbonáty. Zejména výhodnými termoplastickými polymery, použitými v kompozicích podle předmětného vynálezu, jsou polyoxymethyleny, jako například polymerní acetaly nebo oxymethylenové polymery. Polyoxymethyleny projevují fyzikální a mechanické vlastnosti, které umožňují jejich vhodné použití pro mnoho průmyslových aplikací.

Polyoxymethyleny, jako jsou například polyacetaly nebo oxymethylenové polymery, které jsou obecně vhodné pro použití podle předmětného vynálezu, je možno charakterizovat

jako látky, které mají opakující se oxymethylenové jednotky obecného vzorce :

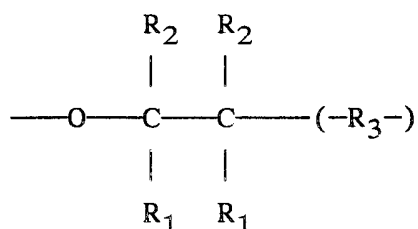


Tyto polyoxymethyleny, které jsou vhodné pro přípravu kompozic podle předmětného vynálezu obecně mají poměrně vysoký obsah oxymethylenových jednotek, například obecně je tento obsah vyšší než asi 85 procent. Tyto materiály jsou běžně obchodně dostupné od mnoha výrobců ve formě homopolymerů, kopolymerů, terpolymerů a podobných jiných produktů. Tyto vysoce krystalické acetalý, které jsou stručně uvedeny v dalším textu, jsou z dosavadního stavu techniky běžně známé produkty, přičemž jsou publikovány v mnoha publikacích. Například je možno v této souvislosti uvést přehled polymerních acetalů uvedený v publikaci : *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, New York, 1985, Vol. 1, str. 42-61, Second Edition*, část uvedená jako "Acetal Resins", T.J.Dolce a J.A.Grates. Další informace týkající se acetalových polymerů je možno nalézt ve francouzském patentu č. 1 221 148 a rovněž tak v patentech Spojených států amerických č. 3 027 352, 3 072 069, 3 147 234 a 3 210 318.

Tyto acetalové homopolymery se obvykle připravují polymerací bezvodého formaldehydu nebo trioxanu. Oxymethylenové homopolymery se obvykle stabilizují vůči tepelné degradaci koncovým zakončením, které se provede například za použití esterových skupin nebo etherových skupin, jako jsou například skupiny odvozené od anhydridů alkanových kyselin (jako je například anhydrid kyseliny octové) nebo od dialkyletherů (jako je například dimethylether) nebo inkorporováním sloučenin představujících

stabilizátory do homopolymeru. Běžně obchodně dostupné acetalové homopolymery se připraví polymerováním bezvodého formaldehydu v přítomnosti iniciátoru, načež se takto získaný polymer opatří koncovým zakončením acetylací hemiacetalových koncových skupin anhydridem kyseliny octové v přítomnosti acetátu sodného jako katalyzátoru. Postupy výroby acetalových homopolymerů opatřených koncovými skupinami jsou například popisovány v patentech Spojených států amerických č. 2 786 994 a 2 998 409. Tyto acetalové homopolymery jsou z dosavadního stavu techniky běžně známé, přičemž jsou běžně obchodně dostupné pod označením Delrin^R a Tenac^R.

Polymerní acetaly, o kterých bylo zjištěno, že jsou zejména vhodné pro použití při přípravě kompozic podle předmětného vynálezu, představují krystalické oxymethylenové kopolymery, které obsahují opakující se jednotky sestávající v podstatě z oxymethylenových skupin, které jsou vystřídány s oxy(vyšší alkylen)ovými skupinami obecného vzorce :



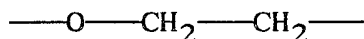
ve kterém znamená :

R_1 a R_2 každý nezávisle atom vodíku, nižší alkylovou skupinu nebo nižší alkylovou skupinu substituovanou halogenem,

R_3 každý nezávisle představuje methylenovou skupinu, oxymethylenovou skupinu, nižší alkylovou skupinu nebo methylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou

nebo halogenalkylovou skupinou nebo oxymethylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou nebo halogenalkylovou skupinou, a

n je nula nebo celé číslo od jedné do tří, včetně. Každá uvedená nižší alkylová skupina ve výhodném provedení podle vynálezu obsahuje jeden nebo dva atomy uhlíku. Oxymethylenové skupiny obecně tvoří asi 85 procent až asi 99,9 procent opakujících se jednotek v těchto kopolymerech a jsou obecně inkorporovány polymerací trioxanu, při které se otevře řetězec v přítomnosti acidického katalyzátoru. Uvedené oxy(vyšší alkylen)ové skupiny se inkorporují do tohoto polymeru kopolymerací cyklického etheru nebo cyklického formaldehydu obsahujícího přinejmenším dva sousední atomy uhlíku v kruhu kromě trioxanu. Tento cyklický ether nebo formaldehyd se inkorporuje rozštěpením vazby kyslíku na uhlík. Ve výhodném provedení podle vynálezu je oxy(vyšší alkylen)ovou skupinou oxyethylenová skupina, která má následující strukturní vzorec :



Oxyethylen může být inkorporován do polymeru kopolymerací ethylenoxidu nebo 1,3-dioxolanu s trioxanem.

Výhodné krystalické acetalové kopolymeru, které byly uvedeny výše a které mají strukturu sestávající v podstatě z oxymethylenových a oxyethylenových skupin, představují termoplastické materiály, které mají teplotu tavení přinejmenším 150 °C. Tyto materiály jsou materiály jsou běžným způsobem rozmělnitelné nebo zpracovatelné při teplotách pohybujících se v rozmezí od asi 175 °C do přibližně 230 °C. Tyto polymery jsou běžně vysoce krystalické a vykazují krystalinitu polymeru v rozmezí od

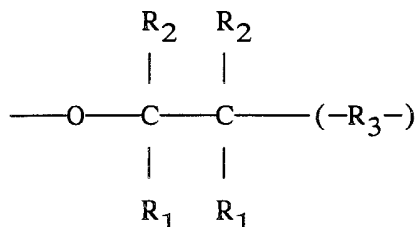
asi 40 procent do asi 90 procent nebo větší.

V obvyklém provedení jsou tyto oxymethylenové kopolymery stabilizovány po jejich přípravě degradováním nestabilních molekulových konců polymerního řetězce do místa, kdy stabilní vazby uhlík-uhlík zabraňuje dalšímu degradování každého konce tohoto polymerního řetězce. Tato degradace nestabilních molekulových konců se obecně provádí hydrolýzou, přičemž tento postup je popisován například v patentu Spojených států amerických č. 3 219 623 (autor Berardinelli). Oxymethylenový kopolymer může být rovněž stabilizován koncovým zakončením, přičemž se opět použije metod, které jsou pro odborníky pracující v daném oboru z dosavadního stavu techniky běžně známé, jako je například acetylace anhydridem kyseliny octové v přítomnosti acetátu sodného jako katalyzátoru.

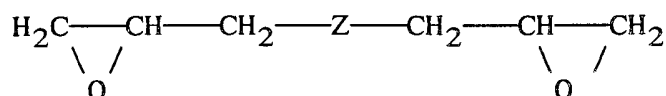
Zejména výhodnou skupinou oxymethylenových kopolymerů jsou běžně obchodně dostupné produkty, které jsou známy pod chráněnou značkou Celcon^R, přičemž se jedná o acetalové kopolymery. Tyto acetalové kopolymery Celcon jsou obvykle kopolymery, které jsou tvořeny asi 98 procenty hmotnostními trioxanu a asi 2 procenty hmotnostními dioxolanu. Označení Celcon je chráněná značka firmy Hoechst Celanese Corporation. Uvedené kompozice podle předmětného vynálezu je možno vyrobit za použití libovolných běžně obchodně dostupných výrobků, které jsou na trhu pod chráněnou značkou Celcon a vztahují se na acetal, včetně Celcon typů výrobků U-10, M-25, M-90, M-270 a M-450. Acetalový kopolymer Celcon M-25 má index toku taveniny, při testování podle metody ASTM D1238-82, přibližně 2.5 gramu/10 minut. Acetalový kopolymer Celcon M-90 má nižší molekulovou hmotnost a viskozitu taveniny než Celcon M-25. Celcon M-270 má ještě

nižší molekulovou hmotnost a viskozitu taveniny než Celcon M-25.

Při přípravě samomazacích kompozic podle předmětného vynálezu je možno rovněž použít oxymethylenových terpolymerů. Tyto terpolymery obsahují oxymethylenové skupiny, oxy(vyšší alkylen)ové skupiny, jako jsou například skupiny obecného vzorce :



a různé třetí skupiny, které byly interpolymrovány s oxymethylenovými a oxy(vyšší alkylen)ovými skupinami. Tento terpolymer popsáný výše se obvykle připraví reakcí trioxanu s cyklickým etherem nebo cyklickým acetalem a třetím monomerem, který představuje bifunkční sloučeninu, jako je například diglycid vzorce :



ve kterém :

Z znamená vazbu uhlík-uhlík, kyslíkový atom, oxyalkoxyskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, včetně, ve výhodném provedení podle vynálezu 2 až 4 atomy uhlíku, oxycykloalkoxyskupinu obsahující 4 až 8 atomů uhlíku, včetně nebo oxypoly(nižší alkoxy)skupinu, ve výhodném provedení

skupinu obsahující 2 až 4 opakující se nižší alkoxykupiny, každá obsahující 1 nebo 2 atomy uhlíku.

Jako příklad vhodných bifunkčních sloučenin je možno uvést diglycidylethery ethylenglykolu, 1,2-propandiolu a 1,4-butandiolu, přičemž ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se používá diglycidylether 1,4-butandiolu. Obecně je možno uvést, že při přípravě těchto terpolymerů se ve výhodném provedení používá poměru 99,89 až 89,0 procent hmotnostních trioxanu, 0,1 až 10 procent hmotnostních cyklického etheru nebo cyklického acetalu a 0,01 až 1 procento hmotnostní bifunkční sloučeniny, přičemž tato hmotnostní množství jsou vztažena na celkovou hmotnost použitých monomerů při přípravě terpolymeru. Zejména výhodným oxymethylenovým terpolymerem je běžně obchodně dostupný produkt firmy Hoechst Celanese Corporation, který má chráněnou značku Celcon U10, přičemž se jedná o acetalový polymer, který je vyrobený z 1,4-butandioldiglycidyletheru jako zesíťovacího činidla, dioxolanu a trioxanu, přičemž v tomto polymeru je 0,05 hmotnostního procenta, 2,0 hmotnostní procenta, respektive 97,95 hmotnostních procent odpovídajících opakujících se jednotek odvozených od těchto jednotlivých tří monomerů, vztaženo na celkovou hmotnost tohoto terpolymeru. Tyto terpolymery na bázi oxymethylenu se připraví a stabilizují metodami, které jsou pro odborníky pracující v daném oboru běžně známé, jako je například přidavek antioxidantních činidel a formaldehydu a kyselých vychytávacích činidel. Detailnější popis a metody přípravy těchto terpolymerů na bázi oxymethylenu a jejich kompozic je možno nalézt ve výše citovaných patentech.

Tyto výše uvedené oxymethylenové polymery je možno kombinovat v různých podílech smícháváním taveniny

v extrudérech nebo v podobných zařízeních, přičemž se získají vhodné polymery pro přípravu samomazacích kompozic podle předmětného vynálezu. Při provádění obvyklého postupu se polyoxymethylenové polymery snadno smísí s lubrikačním systémem a se zpracovávacími pomocnými látkami jestliže je polymer v roztaveném stavu, to znamená při teplotě přinejmenším asi 170 °C.

Uvedený lubrikační systém podle předmětného vynálezu může být charakterizován tak, že obsahuje polyolefin s ultravysokou molekulovou hmotností, pentaerythritol-tetrastearát a uhličitan vápenatý. Tímto uvedeným polyolefinem s ultravysokou molekulovou hmotností může být lineární polyethylen vykazující krystalinitu asi 40 procent, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti přinejmenším asi $3 \cdot 10^6$ (obvykle v rozmezí od přibližně $5 \cdot 10^6$ až asi $6 \cdot 10^6$), vnitřní viskozitu přinejmenším asi 28 dl/gram (měřeno metodou ASTM No. D4020), sypnou hustotu přinejmenším asi 0,5 gramu/cm³ (měřeno metodou ASTM No. D1895) a specifickou hustotu přibližně 0,93 gramu/cm³. Zejména výhodným polyethylenem s ultravysokou molekulovou hmotností (UHMW), který splňuje FDA/USDA požadavky, je produkt Hostalen^R GUR 415 UHMD polyethylen, což je produkt vyráběný a prodáváný firmou Hoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jersey. Obvykle je lubrikační systém podle předmětného vynálezu charakterizován tak, že obsahuje přinejmenším asi 0,1 hmotnostní procento UHMW polyethylenu, 0,25 hmotnostního procenta PETS a přinejmenším asi 0,25 hmotnostního procenta uhličitanu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. V obvyklém provedení je tento lubrikační systém charakterizován tak, že obsahuje asi 0,2 hmotnostního procenta až asi 10,0 hmotnostních procent UHMW polyethylenu, asi 0,25 hmotnostního procenta až asi 2,0 hmotnostní

procenta PETS a asi 0,25 hmotnostního procenta až asi 4,0 hmotnostní procenta uhličitanu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost této kompozice. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu je tento lubrikační systém charakterizován tak, že obsahuje asi 1,5 hmotnostního procenta UHMW polyethylenu, 1,0 hmotnostní procento PETS, a asi 1,0 hmotnostní procento uhličitanu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost této kompozice.

Do této kompozice podle předmětného vynálezu je možno přidat několik dalších komponent za účelem zlepšení lubricity a zpracovávání. Obecně se tato aditiva mohou kombinovat proporcionálně s uvedeným lubrikačním systémem a přimíchávat jako jednorázový podíl do termoplastického polymeru nebo je možno je přidat přímo do uvedené kompozice. Tato aditiva je možno vybrat z následujících látek :

(a) přinejmenším asi 0,25 hmotnostního procenta polyoxymethylenového terpolymeru,

(b) přinejmenším asi 0,25 hmotnostního procenta stericky bráněného fenolu, a

(c) přinejmenším asi 0,05 hmotnostního procenta ricinoleátu vápenatého nebo hydroxystearátu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. Obvykle se tato aditiva mohou smíchávat se samomaznou kompozicí v množstvích zvolených následujícím způsobem :

(a) asi 0,25 hmotnostního procenta až asi 2,0 hmotnostní procenta polyoxymethylenového terpolymeru,

(b) asi 0,25 hmotnostního procenta až asi 0,75 hmotnostního procenta stericky bráněného fenolu, a

(c) asi 0,05 hmotnostního procenta až asi 0,3 hmotnostního procenta ricinoleátu vápenatého nebo hydroxystearátu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost celé kompozice. Ve výhodném

provedení podle uvedeného vynálezu jsou tato aditiva smíchána s kompozicí v následujících podílech :

(a) asi 0,5 hmotnostního procenta polyoxymethylenového terpolymeru,

(b) asi 0,4 hmotnostního procenta stericky bráněného fenolu, a

(c) asi 0,01 hmotnostního procenta ricinoleátu vápenatého nebo hydroxystearátu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost celé kompozice. Přídavek těchto zpracovávacích pomocných látek se obvykle projeví současně v úpravě množství termoplastického polymeru. Podle předmětného vynálezu je možno použít dalších zpracovávacích pomocných prostředků, které jsou běžně odborníkům pracujícím v daném oboru známy, jako jsou například silikony nebo fluorované polymery, které napomáhají tvarování kompozice podle vynálezu.

Uhličitan vápenatý, který je vhodný k použití podle předmětného vynálezu je charakterizován tím, že má velikost částic asi 0,6 μm , povrchovou plochu asi 7 m^2/gram , sypanou hustotu asi 400 kg/m^3 a specifickou hustotu asi 2,7. Výhodným uhličitanem vápenatým je v tomto směru produkt Super-Pfplex^R 200, což je produkt dodávaný firmou Pfizer, Inc.

Stericky bráněné fenoly, které jsou vhodné k použití podle předmětného vynálezu, jsou všeobecně známé a používané jako antioxidanty nebo inhibitory volných radikálů. V této souvislosti je možno uvést, že je možno použít přinejmenším jedné látky vybrané ze souboru zahrnujícího :

2,2'-methylenbis(4-methyl-6-t-butylfenol),
hexamethylenglykol-bis(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyhydrocinamát), tetrabis[methylen(3,5-di-terc-butyl-

4-hydroxyhydrocinamát)]methan, triethylenglykol-bis-3-(3-terc-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)propionát, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzen, p-oktadecyl-3-(4'-hydroxy-3',5'-di-terc-butylfenol)propionát, 4,4'-methylenbis(2,6-di-terc-butylfenol), 4,4'-butyliden-bis-(6-t-butyl-3-methylfenol), 2,2'-thiodiethyl-bis[3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenol)]-propionát, di-stearyl-3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzyl-fosfonát a 2-terc-butyl-6-(3-terc-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenylakrylát. Ovšem t rozsah možných použitelných stericky bráněných fenolů nijak omezen na tyto výše uvedené sloučeniny. Rovněž jsou účinné i jiné další stericky bráněné nebo stereo-omezované fenoly stejného druhu jako bylo uvedeno výše. Z těchto výše uvedených látek jsou zejména účinné hexamethylenglykol-bis(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyhydrocinamát), například produkt prodáváný od chráněnou značkou Irganox^R 259, což je produkt firmy Ciba-Geigy, tetrakis[methylen(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyhydrocinamát)]methan, například produkt prodáváný pod chráněnou značkou Irganox 1010, což je produkt firmy Ciba-Geigy, a triethylenglykol-bis-3-(3-terc-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)propionát, například produkt prodáváný pod chráněnou značkou Irganox 245, což je produkt firmy Ciba-Geigy. Nejvýhodnějším stericky bráněným fenolem je hexamethylenglykol-bis(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyhydrocinamát).

Příklady provedení vynálezu

Termoplastická polymerní kompozice se zlepšenými vlastnostmi proti opotřebování, způsob zlepšení odolnosti vůči povrchovému opotřebování a postup přípravy těchto polymerních kompozic podle předmětného vynálezu budou blíže

popsány s pomocí následujících konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu. Tyto příklady jsou uvedeny za účelem uvedení příkladných provedení výše uvedených skutečností.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu bylo k přípravě směsi samomazací kompozice podle předmětného vynálezu, která obsahovala 7,9 hmotnostního procenta lubrikačního systému, použito následujících složek :

- (a) 40,8 kilogramů nestabilizovaných vloček polyoxymethylenového kopolymeru,
- (b) 2,2 kilogramů UHMW polyethylenu,
- (c) 0,7 kilogramu polyoxymethylenového terpolymeru,
- (d) 0,45 kilogramů pentaerythritoltetrestearátu (PETS),
- (e) 0,9 kilogramu uhličitanu vápenatého,
- (f) 0,045 kilogramu ricinoleátu vápenatého, a
- (g) 0,23 kilogramu výhodného stericky bráněného fenolu.

Tyto komponenty byly míchány převrácením v míchací nádobě, načež bylo aplikováno vysokorychlostní promíchávání po dobu 30 sekund v mixeru Henschel za vzniku směsi. Tato směs byla potom extrudována do pásků ve dvoušnekovém ZSK extrudéru Werner and Pfleiderer, přičemž bylo prováděno zahřívání a čištění polyacetalovými peletami. Zóna extrudéru byla provozována při teplotě v rozsahu od 188,8 °C do 197,2 °C, přičemž teplota taveniny byla 212,8 °C, a ve vakuu o tlaku 91,5 kPa, přičemž rychlost šneku byla 150 otáček za

minutu. Pásky extrudátu byly produkovány rychlostí 17,25 kilogramu/hodinu. V dalším postupu byly tyto pásky rychle ochlazeny v chladné vodě a rozřezány na pelety. Tyto pelety byly potom zpracovány vstřikovacím tvarováním při běžně používaném nastaveném tlaku, rychlosti a době cyklu, přičemž teplota trysky byla upravena na hodnotu v rozsahu od 182 °C do 215 °C a teplota míchací nádoby byla 176 °C až 215,52 °C, přičemž tímto způsobem byly vyrobeny disky o průměru 3,2 centimetru, každý o hmotnosti 7 gramů, a tyto disky byly potom podrobeny analýze mechanických a tribologických vlastností.

Tyto výše uvedené disky byly připraveny za účelem testování na odolnost povrchového opotřebování a točivý moment, přičemž byly očištěny v lázni methanolu, usušeny na vzduchu a zváženy s přesností 1/10 miligramu. Tyto disky byly potom testovány za použití "pin-on-disk" testu na opotřebování. Při provádění tohoto testu, byl čep vyrobený z nylonu Nylatron s kulovitým hrotem se zaoblením o poloměru 0,5 centimetru uchycen na horní vřeteno přístroje Falex Friction and Wear Test Machine, Model Multi-Specimen ve vzdálenosti 1,2 centimetru od středu testovacího disku, který byl uchycen na spodním vřetenu. Na testované disky byly potom aplikováno zatížení 9,1 kilogramu za pomoci hydraulického válce, který tlačil disky proti čepu s kulovitým hrotem Rychlost otáčení byla 425 otáček za minutu (31,8 metru/minutu). Během provádění tohoto testu, byl proti povrchu disku ve vzdálenosti 5,1 centimetru nasměrován proud vzduchu za účelem odstraňování usazenin. Testovací doba se pohybovala v rozmezí od 0,5 do 65 hodin. Po provedení testu byly hrot čepu a disk odděleny ze vzájemného kontaktu a disk byl vyjmut, očištěn vzduchem za účelem odstranění oddělených usazenin a potom zvážen ke

stanovení hmotnostní ztráty, to znamená povrchového opotřebení.

Točící moment (Γ), změřený během provádění tohoto testu, byl převeden na koeficient tření (f), přičemž bylo použito následujícího vztahu :

$$f = \Gamma (2,137/20)$$

Faktor 2,137 představuje specifický koeficient pro toto zařízení. Získané výsledky povrchového opotřebování a koeficienty tření jsou uvedeny v následující tabulce č. I.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d 2

Při provádění postupu podle tohoto porovnávacího příkladu byla připravena polymerní kompozice tak, že byl nahrazen podíl 1,5 % hmotnostního polytetrafluorethylenu (PTFE) lubrikačním systémem podle příkladu 1, přičemž byly použity následující komponenty :

(a) 97,1 kilogramu nestabilizovaných vloček polyoxymethylenového kopolymeru (97,2 % hmotnostního),

(b) 0,5 kilogramu pelet polyoxymethylenového terpolymeru (0,5 % hmotnostního),

(c) 199,76 gramu N,N'-ethylen-bis-stearamidu (0,2 % hmotnostního),

(d) 0,5 kilogramu výhodného stericky bráněného fenolu (0,5 % hmotnostního),

(e) 99,88 gramu ricinoleátu vápenatého (0,1 % hmotnostního), a

(f) 1,5 kilogramu PTFE (1,5 % hmotnostního konečné kompozice).

Jednotlivé složky byly promíchány, extrudovány a tvarovány stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž byly připraveny disky o hmotnosti 7 gramů, které byly testovány na hmotnostní ztrátu a tření. Získané výsledky jsou uvedeny v následující Tabulce č. I.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d 3

Při provádění postupu podle tohoto porovnávacího příkladu byla připravena polymerní kompozice tak, že byl nahrazen podíl 3,0 % hmotnostních polytetrafluorethylenu (PTFE) lubrikačním systémem podle příkladu 1, přičemž byly použity následující komponenty :

- (a) 95,6 kilogramu nestabilizovaných vloček polyoxymethylenového kopolymeru,
- (b) 0,5 kilogramu pelet polyoxymethylenového terpolymeru,
- (c) 199,76 gramu N,N'-ethylen-bis-stearamidu,
- (d) 0,5 kilogramu výhodného stericky bráněného fenolu,
- (e) 99,88 gramu ricinoleátu vápenatého, a
- (f) 3 kilogramy PFTE (3 % hmotnostní konečné kompozice).

Jednotlivé složky byly promíchány, extrudovány a tvarovány stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž byly připraveny disky o hmotnosti 7 gramů, které byly testovány na hmotnostní ztrátu a tření. Získané výsledky jsou uvedeny v následující Tabulce č. I.

Výsledky analýz ukazují, že po 0,5 hodině "pin-on-disk" testu vykazovaly vzorky podle příkladu 1

průměrnou hmotnostní ztrátu 1,1 miligramu, po 17 hodinách testu tyto disky vykazovaly průměrnou hmotnostní ztrátu 4,3 miligramu, přičemž koeficient tření byl 0,075, a po celkových 65 hodinách testu tyto disky vykazovaly průměrnou hmotnostní ztrátu 5,4 miligramu.

Výsledky testů na opotřebovávání disků, které byly připraveny z kompozic obsahujících PTFE jako lubrikační systém, ukazovaly hodnoty povrchového opotřebovávání a rovněž tak hodnoty koeficientů tření významně vyšší než podle předmětného vynálezu.

K demonstrování opotřebovávání kompozic, které obsahují nebo neobsahují komponenty lubrikačního systému, bylo připraveno několik kompozic, přičemž bylo použito stejného postupu jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Složky	% hmotnostní
polyoxymethylenový kopolymer	95,5
polyoxymethylenový terpolymer	0,5
výhodný stericky bráněný fenol	0,4
ricinoleát vápenatý	0,1
UHMW polyethylen	1,5
PETS	1,0
uhličitan vápenatý	1,0

P ř í k l a d 5

Složky	% hmotnostní
polyoxymethylenový kopolymer	97
polyoxymethylenový terpolymer	0,5
výhodný stericky bráněný fenol	0,4
ricinoleát vápenatý	0,1
UHMW polyethylen	0
PETS	1,0
uhličitan vápenatý	1,0

P ř í k l a d 6

Složky	% hmotnostní
polyoxymethylenový kopolymer	96,5
polyoxymethylenový terpolymer	0,5
výhodný stericky bráněný fenol	0,4
ricinoleát vápenatý	0,1
UHMW polyethylen	1,5
PETS	0
uhličitan vápenatý	1,0

P ř í k l a d 7

Složky	% hmotnostní
polyoxymethylenový kopolymer	96,5
polyoxymethylenový terpolymer	0,5
výhodný stericky bráněný fenol	0,4
ricinoleát vápenatý	0,1
UHMW polyethylen	1,5
PETS	1,0
uhličitan vápenatý	0

P ř í k l a d 8

Složky	% hmotnostní
polyoxymethylenový kopolymer	98,7
polyoxymethylenový terpolymer	0,5
výhodný stericky bráněný fenol	0,5
ricinoleát vápenatý	0,1
N,N'-ethylen-bis-stearamid	0,2
UHMW polyethylen	0
PETS	0
uhličitan vápenatý	0

P ř í k l a d 9

Složky	% hmotnostní
polyoxymethylenový kopolymer	96,6
polyoxymethylenový terpolymer	0,5
výhodný stericky bráněný fenol	0,4
ricinoleát vápenatý	0,1
UHMW polyethylen	0,4
PETS	1,0
uhličitan vápenatý	1,0

P ř í k l a d 10

Složky	% hmotnostní
polyoxymethylenový kopolymer	96,2
polyoxymethylenový terpolymer	0,5
výhodný stericky bráněný fenol	0,4
ricinoleát vápenatý	0,1
UHMW polyethylen	0,8
PETS	1,0
uhličitan vápenatý	1,0

Kompozice podle příkladů 4 až 10 byly zpracovány na testovací disky, načež byly podrobeny testování na opotřebování, při kterém bylo použito testu na opotřebovávání "pin-on-disk" a postupováno bylo stejným způsobem jako v příkladu 1. Získané výsledky tohoto testu jsou ilustrovány v následující tabulce č. I.

T A B U L K A I

Příklad	Lubri- kační systém (% hmot.)	Hmotnostní ztráta; mg ¹ /koeficient tření				65
		Testovací doba (hodiny)				
		0,5	1,5	7		
1	7,9	1,1	1,4	4,3/0,075	5,4	
2	1,5 PTFE	8,1	15,9	122/0,14	181	
3	3,0 PTFE	3,4	15,9	87/0,13	155	
4	3,5	1,8	2,1	4,2	8,6	
5	2,0	n/d ²	2	45	n/d	
6	2,5	n/d	4,1	167	n/d	
7	2,5	n/d	2,4	64	n/d	
8	0	n/d	113	260	n/d	
9	2,4	n/d	3,0	6,9	30,1	
10	2,8	n/d	2,8	7,8	12,4	

Poznámky :

¹ zatížení 9,1 kilogramu; rychlost 31,8 metru/minutu

² n/d : nebyly výsledky

Výsledky uvedené v této tabulce ukazují, že kompozice 4, 9 a 10, obsahující UHMW polyethylen, uhličitan vápenatý a PETS, poskytují vynikající lubrikační vlastnosti po 17 a 65 hodinách provádění testu na opotřebovávání v porovnání s kompozicí obsahující méně než všechny tři uvedené složky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Samomazací kompozice vhodná pro výrobu tvarovaných výrobků s malým třením, vyznačující se tím, že obsahuje taveninovou směs obsahující od asi 70 hmotnostních procent do asi 99,5 hmotnostních procent termoplastického polymeru a od asi 30 hmotnostních procent do asi 0,5 hmotnostního procenta lubrikačního systému, přičemž tento lubrikační systém obsahuje polyolefin s ultra vysokou molekulovou hmotností, pentaerythritoltetrastearát a uhličitan vápenatý.

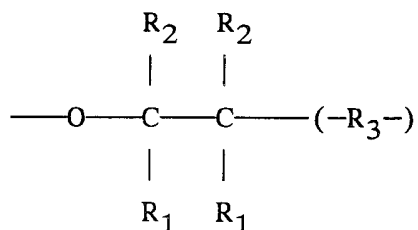
2. Samomazací kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený termoplastický polymer je vybrán ze skupiny zahrnující polyamidy, polyestery, polyfenylensulfidy, polyoxymethyleny, styrenové polymery a polykarbonáty.

3. Samomazací kompozice podle nároku 2, vyznačující se tím, že uvedeným termoplastickým polymerem je polyoxymethylen.

4. Samomazací kompozice podle nároku 3, vyznačující se tím, že uvedený polyoxymethylen je vybrán ze skupiny zahrnující :

(i) oxymethylenové homopolymery,

(ii) oxymethylenové kopolymery obsahující asi 85 procent až asi 99,9 procent oxymethylenových opakujících se jednotek s vystřídavě zabudovanými opakujícími se jednotkami obecného vzorce :



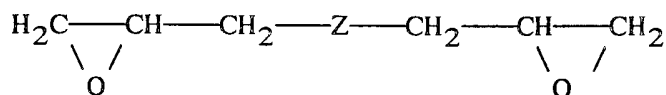
ve kterém :

R_1 a R_2 je každý nezávisle vybrán ze souboru zahrnujícího atom vodíku, nižší alkylovou skupinu nebo nižší alkylovou skupinu substituovanou halogenem, kde uvedené nižší alkylové skupiny všechny obsahují 1 až 2 uhlíkové atomy,

R_3 je každý nezávisle vybrán ze souboru zahrnujícího methylenovou skupinu, oxymethylenovou skupinu, nižší alkylovou skupinu nebo methylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou nebo halogenalkylovou skupinou nebo oxymethylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou nebo halogenalkylovou skupinou, a

n je nula nebo celé číslo od jedné do tří, včetně,

(iii) oxymethylenové terpolymery, které představují reakční produkt trioxanu a cyklického etheru a/nebo cyklického acetalu, a diglycidyletheru jako zesíťovacího činidla obecného vzorce :



ve kterém :

Z má význam vybraný ze souboru zahrnujícího vazbu uhlík-uhlík, kyslíkový atom, oxyalkoxykupinu obsahující 1

až 8 atomů uhlíku, a oxypoly(nižší alkoxy)skupinu, a

(iv) směsi (i), (ii) a (iii).

5. Samomazací kompozice podle nároku 4, vyznačující se tím, že polyolefinem je lineární polyethylen s ultravysokou molekulovou hmotností.

6. Samomazací kompozice podle nároku 5, vyznačující se tím, že uvedený polyolefin vykazuje krystalinitu asi 40 procent, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti přinejmenším asi $3 \cdot 10^6$, vnitřní viskozitu přinejmenším asi 28 dl/gram, sypnou hustotu přinejmenším asi $0,5 \text{ gramu/cm}^3$ a specifickou hustotu přibližně $0,93 \text{ gramu/cm}^3$.

7. Samomazací kompozice podle nároku 6, vyznačující se tím, že obsahuje asi 85 hmotnostních procent až asi 99 hmotnostních procent polyoxymethylenu a od asi 15 hmotnostních procent do asi 1 hmotnostního procenta lubrikačního systému.

8. Samomazací kompozice podle nároku 7, vyznačující se tím, že obsahuje přinejmenším asi 0,1 hmotnostního procenta polyethylenu s ultravysokou molekulovou hmotností, přinejmenším asi 0,1 hmotnostního procenta pentaerythritoltetrastearátu a přinejmenším asi 0,1 hmotnostního procenta uhličitanu vápenatého.

9. Samomazací kompozice podle nároku 8, vyznačující se tím, že dále obsahuje :

(a) asi 0,25 hmotnostního procenta polyoxymethylenového terpolymeru,

(b) asi 0,25 hmotnostního procenta stericky bráněného

fenolu, a

(c) asi 0,05 hmotnostního procenta ricinoleátu vápenatého nebo hydroxystearátu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

10. Tvarovaný výrobek připravený ze samomazné kompozice podle nároku 9, vyznačující se tím, že vykazuje hmotnostní ztrátu asi 4,2 miligramu po 17 hodinách opotřebovávání při rychlosti otáčení 31,8 metru/minutu a při aplikovaném zatížení asi 9,1 kilogramu, přičemž koeficient tření je u tohoto výrobku asi 0,075.

11. Způsob zlepšení odolnosti k povrchovému opotřebovávání u termoplastického tvarovaného výrobku, vyznačující se tím, že zahrnuje následující stupně :

(a) příprava kompozice směsné taveniny obsahující od asi 70 hmotnostních procent do asi 99,5 hmotnostních procent termoplastického polymeru a od asi 30 hmotnostních procent do asi 0,5 hmotnostního procenta lubrikačního systému, přičemž tento lubrikační systém obsahuje polyolefin s ultravysokou molekulovou hmotností, pentaerythritoltetrestearát a uhličitán vápenatý, a

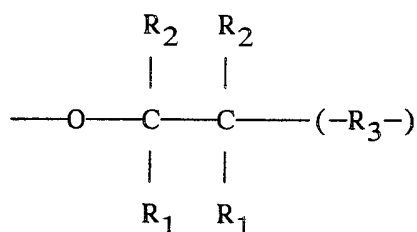
(b) zpracování této kompozice do tvarovaného výrobku, přičemž tento výrobek vykazuje zlepšený koeficient tření a odolnost vůči povrchovému opotřebovávání.

12. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že uvedený termoplastický polymer je vybrán ze skupiny zahrnující polyamidy, polyestery, polyfenylensulfidy, polyoxymethyleny, styrenové polymery a polykarbonáty.

13. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že uvedený polyoxymethylen je vybrán ze skupiny zahrnující :

(i) oxymethylenové homopolymery,

(ii) oxymethylenové kopolymery obsahující asi 85 procent až asi 99,9 procent oxymethylenových opakujících se jednotek s vystřídavě zabudovanými opakujícími se jednotkami obecného vzorce :



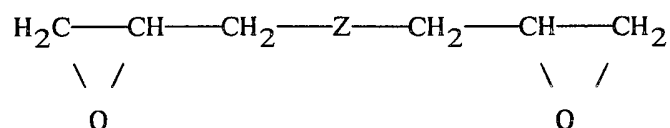
ve kterém :

R_1 a R_2 je každý nezávisle vybrán ze souboru zahrnujícího atom vodíku, nižší alkylovou skupinu nebo nižší alkylovou skupinu substituovanou halogenem, kde uvedené nižší alkylové skupiny všechny obsahují 1 až 2 uhlíkové atomy,

R_3 je každý nezávisle vybrán ze souboru zahrnujícího methylenovou skupinu, oxymethylenovou skupinu, nižší alkylovou skupinu nebo methylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou nebo halogenalkylovou skupinou nebo oxymethylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou nebo halogenalkylovou skupinou, a

n je nula nebo celé číslo od jedné do tří, včetně,

(iii) oxymethylenové terpolymery, které představují reakční produkt trioxanu a cyklického etheru a/nebo cyklického acetalu, a diglycidyletheru jako zesíťovacího činidla obecného vzorce :



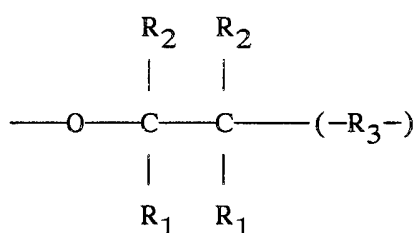
ve kterém :

Z má význam vybraný ze souboru zahrnujícího vazbu uhlík-uhlík, kyslíkový atom, oxyalkoxyskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, a oxypoly(nižší alkoxy)skupinu, a

(iv) směsi (i), (ii) a (iii).

14. Způsob podle nároku 13, vyznačující se tím, že obsahuje asi 85 hmotnostních procent až asi 99 hmotnostních procent polyoxymethylenů a od asi 15 hmotnostních procent do asi 1 hmotnostního procenta lubrikačního systému.

15. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že uvedeným polyoxymethylenem jsou oxymethylenové kopolymery obsahující asi 85 procent až asi 99,9 procent oxymethylenových opakujících se jednotek s vystřídavě zabudovanými opakujícími se jednotkami obecného vzorce :



ve kterém :

R₁ a R₂ je každý nezávisle vybrán ze souboru zahrnujícího atom vodíku, nižší alkylovou skupinu nebo nižší alkylovou skupinu substituovanou halogenem, kde uvedené nižší alkylové skupiny všechny obsahují 1 až 2 uhlíkové

atomy,

R_3 je každý nezávisle vybrán ze souboru zahrnujícího methylenovou skupinu, oxymethylenovou skupinu, nižší alkylovou skupinu nebo methylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou nebo halogenalkylovou skupinou nebo oxymethylenovou skupinu substituovanou nižší alkylovou skupinou nebo halogenalkylovou skupinou, a

n je nula nebo celé číslo od jedné do tří, včetně,

16. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že uvedený lubrikační systém obsahuje přinejmenším asi 0,25 hmotnostního procenta polyethylenu s ultravysokou molekulovou hmotností, přinejmenším asi 0,25 hmotnostního procenta pentaerythritoltetrastearátu a přinejmenším asi 0,25 hmotnostního procenta uhličitanu vápenatého.

17. Způsob podle nároku 16, vyznačující se tím, že uvedený lubrikační systém obsahuje přinejmenším asi 0,1 hmotnostního procenta polyethylenu s ultravysokou molekulovou hmotností, přinejmenším asi 0,1 hmotnostního procenta pentaerythritoltetrastearátu a přinejmenším asi 0,1 hmotnostního procenta uhličitanu vápenatého.

18. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že tato kompozice dále obsahuje :

(a) asi 0,5 hmotnostního procenta polyoxymethylenového terpolymeru,

(b) asi 0,4 hmotnostního procenta stericky bráněného fenolu, a

(c) asi 0,1 hmotnostního procenta ricinoleátu vápenatého nebo hydroxystearátu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

19. Tvarovaný výrobek připravený postupem podle nároku 18, vyznačující se tím, že tento výrobek vykazuje hmotnostní ztrátu asi 4,3 miligramu po 17 hodinách opotřebování při rychlosti otáčení 31,8 metru/minutu a při aplikovaném zatížení asi 9,1 kilogramu, přičemž koeficient tření je u tohoto výrobku menší než asi 0,05.

20. Tvarovaný výrobek podle nároku 19, vyznačující se tím, že je tento výrobek vybrán ze skupiny zahrnující ložiska, ozubené převody, vačky, válečky, kluzné desky, kladky, páky, vodící zařízení a dopravníkové články.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetěčka