PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08K 3/00, C08L 27/18, F16C 33/20 // (C08K 3/00, 3:16, 3:22)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/26975**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. September 1996 (06.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00244

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 1996 (14.02.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 06 684.7 25. Februar 1995 (25.02.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: GLYCO-METALL-WERKE GLYCO B.V. & CO. KG [DE/DE]; Stielstrasse 11, D-65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ADAM, Achim [DE/DE]; Alte Mainzer Strasse 3, D-64569 Nauheim (DE). GRÜNTHALER, Karl-Heinz [DE/DE]; Mozartstrasse 6a, D-61250 Usingen (DE). HODES, Erich [DE/DE]; Helgebornstrasse 52, D-61191 Rosbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SELF-LUBRICATING BEARING MATERIAL AND FRICTION BEARING MADE OF SUCH A MATERIAL

(54) Bezeichnung: SELBSTSCHMIERENDES LAGERMATERIAL UND GLEITLAGER MIT EINEM SOLCHEN LAGERMATERIAL

(57) Abstract

A self-lubricating bearing material and a friction bearing made of such a material are disclosed. Their performance in lubricant-free conditions is so clearly improved that pressure-volume values of up to 6 Mpa/m/s may be reached in a medium load and speed range. The self-lubricating bearing material has a PTFE-containing plastic matrix with fillers that comprise PbO and at least one metal fluoride. The PbO proportion lies between 15 and 55 % by volume and the metal fluoride proportion between 0.1 and 14 % by volume. CaF_2, PbF_2 and MgF_2 are preferably used as metal fluorides. The admixture of other fillers such as hard substances, pigments of fibrous materials is also possible. The proportion of other additives may amount to up to 40 % by volume of the PbO and metal fluoride fillers.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein selbstschmierendes Lagermaterial sowie ein Gleitlager mit einem solchen Lagermaterial beschrieben, dessen Leistungsfähigkeit unter schmierungsfreien Bedingungen so deutlich verbessert ist, daß PV-Werte im mittleren Last- und Geschwindigkeitsbereich von bis zu 6 Mpa/m/s erreicht werden. Das selbstschmierende Lagermaterial weist eine PTFE-enthaltende Kunststoffmatrix mit Füllstoffen auf, die PbO und mindestens ein Metallfluorid aufweisen. Der PbO-Anteil liegt bei 15 - 55 Vol.-% und der Metallfluorid-Anteil bei 0,1 - 14 Vol.-%. Als Metallfluoride werden vorzugsweise CaF_2, PbF_2 und MgF_2 verwendet. Die Zugabe weiterer Füllstoffe wie Hartstoffe, Pigmente oder Fasermaterial ist möglich. Der Anteil weiterer Zusätze kann bis zu 40 Vol.-% der PbO-Metallfluoridfüllstoffe betragen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

Selbstschmierendes Lagermaterial und Gleitlager mit einem solchen Lagermaterial

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein selbstschmierendes Lagermaterial aus einer PTFE aufweisenden Kunststoffmatrix mit Füllstoffen, die PbO und Metallfluoride aufweisen sowie ein Gleitlager mit einem solchen Lagermaterial.

Lagermaterialien mit Gleitschichten auf Kunststoffbasis sind als ein-, zwei- oder dreischichtige Verbundwerkstoffe bekannt: Vollkunststofflager, Lager mit äußerem metallischem Stützkörper und direkt aufgebrachtem oder aufgeklebtem Kunststoff, solche mit internen Metallgeweben, sowie Dreischichtlager aus Stützmetall, gesinterter poröser Metallschicht und einer auf und in den Poren ausgebildeten Deckschicht. Alle diese Lager werden meist in Bereichen eingesetzt, in denen die Verwendung von Schmierstoffen nicht möglich oder unerwünscht ist. Deshalb müssen sie selbst im Betriebszustand diese Schmierstoffe zur Verfügung stellen.

Die mehrschichtigen Werkstoffe unterscheiden sich von den Vollkunststoffmaterialien z.B. durch eine vernachlässigbare Neigung zu kaltem Fluß unter Belastung, durch eine wesentlich bessere Wärmeleitfähigkeit und damit verbunden durch deutlich höhere mögliche pv-Werte. Die Vollkunststoffmaterialien können jedoch in bestimmten Fällen, z.B. aus Kostengründen, von Vorteil sein. Innerhalb der Dreischichtwerkstoffe kann man nun wieder solche mit Gleitschichten auf der Basis von Fluorthermoplasten, wie PTFE, PFA, FEP, etc. oder von anderen Kunststoffen

wie PEEK unterscheiden. Die beiden letztgenannten Gruppen müssen in ihrer Funktionsweise unterschieden werden: Während die Bronzezwischenschicht bei PTFE-Basiswerkstoffen "aktiver" Bestandteil der Gleitschicht ist und ähnlich wie ein Füllstoff wirkt, nützen die anderen Kunststoffmaterialien diese nur als Verankerung. Sie lassen bei genügend hoher Affinität zum Metallrücken die Herstellung echter Zweischichtmaterialien zu, können aber auch mit Hilfe einer Klebschicht aufgebracht sein. Auf der aktiven Gleitfläche übernimmt hier der Duro- oder Thermoplast die tragende Rolle der Bronze. Weiter sind Lagermaterialien aus auf Metall geklebten gefüllten Fluorthermoplastfolien oder solche mit im Kunststoff inkorporierten Metallgeweben bekannt, die ebenfalls auf einen Metallrücken aufgeklebt sein können.

Jede Variante hat eigene Vor- und Nachteile. Als universell einsetzbar und leicht herstellbar gelten aber die Dreischicht-Werkstoffe auf der Basis der Fluorthermoplaste, wie PTFE, die auch die höchste Leistungsfähigkeit und Temperaturbeständigkeit aufweisen. Bei diesen werden über eine Kunststoff-Dispersion homogene Mischungen erzeugt und nach der Herstellung einer PTFE/Füllstoff-Paste in einem Walzprozeß und abschließendem Sintern des PTFE der endgültige Verbundwerkstoff hergestellt.

Die gebräuchlichsten verwendeten Füllstoffe für solche Werkstoffe sind Blei und Molybdändisulfid, die nahezu gleiche Leistungsfähigkeit ergeben und die auch unter Schmierung angewendet werden können. In vielen Fällen wäre die Lösung konstruktiver Problemstellungen unter Verwendung von wartungsfreien platzsparenden Gleitlagern mit PTFE-Gleitschicht wünschenswert, sie muß jedoch aufgrund deren oberer Belastungsgrenze verworfen werden, die im mittleren Last- und Geschwindigkeitsbereich (0,5 - 100 MPa und 0,02 - 2 m/s) bei einem pv-Wert von ca. 2 MPa m/s liegt.

Aus der DE 41 05 657 A1 ist ein Gleitmaterial bekannt, das ein Stützmetall mit einer porösen Metallschicht aufweist, in der definierte Poren vorliegen,

wobei die Poren und ihre Oberflächen mit einer Imprägnierbeschichtungsmasse imprägniert und beschichtet sind. Die Imprägnierbeschichtungsmasse besteht aus 0,5 - 30 Vol.-% PFA, EPE oder FEP, 5 - 30 Vol.-% Bleimetall mit einer spezifischen Oberfläche von 1000 - 8500 cm^2/g in einer mittleren Teilchengröße, 0,5 - 30 Vol.-% Metalloxid, Metallfluorid, Graphit oder dergleichen, Keramiken, wie SiC, Fasermaterial, wie Kohlenstoff-Fasern oder Glasfasern und zum Rest aus PTFE. Die Gesamtmenge aller Komponenten außer PTFE beträgt 6 - 50 Vol.-%.

In der DE 41 05 657 A1 wird lediglich ein metallfluoridhaltiges Imprägniermaterial genannt, das 2% PbF_2, jedoch kein Metalloxid, aufweist, wobei dieses sich gegenüber den anderen, kein Metallfluorid aufweisenden Ausführungsbeispielen nicht durch verbesserte Kavitationsfestigkeit und Verschleißbeständigkeit auszeichnet.

In der EP 0 183 375 A2 wird ein Lager insbesondere für Stoßdämpfer beschrieben, dessen Gleitschicht zur Verbesserung der Kavitationsbeständigkeit aus PTFE mit einem Fluorid geringer Wasserlöslichkeit besteht. Der Anteil der Fluoride, die u.a. CaF_2 oder MgF_2 sein können, soll bei 1 - 50 Vol.-%, vorzugsweise bei 10 - 30 Vol.-% liegen. Als bevorzugtes Beispiel werden 20 Vol.-% CaF_2 genannt.

In der GB 912,793 werden Standard-Lagermaterialien aus PTFE mit Blei und/oder Bleioxid beschrieben, wobei der Füllstoffanteil bei 16 - 44%, vorzugsweise bei 16 - 30% liegt.

Das aus der DE 35 16 649 A1 bekannte selbstschmierende Lager weist in der PTFE-Matrix dünn ausgewalzte blatt- oder schuppenförmige Teilchen auf, die Schlieren bilden, welche aus einer Vielzahl von im Abstand übereinander angeordneten Schichten bestehen, die sich im wesentlichen parallel zur Oberfläche der Sintermetallschicht erstrecken. Als Festschmierstoff werden

u.a. Metalloxide und Metallfluoride genannt, wobei als Beispiel lediglich Blei bzw. Bleioxid diskutiert wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein selbstschmierendes Lagermaterial sowie ein Gleitlager mit einem solchen selbstschmierenden Lagermaterial bereitzustellen, dessen Leistungsfähigkeit unter schmierungsfreien Bedingungen so deutlich verbessert ist, daß pv-Werte im mittleren Last- und Geschwindigkeitsbereich von bis zu 6 MPa m/s erreicht werden.

Diese Aufgabe wird mit einem selbstschmierenden Lagermaterial gemäß dem Patentanspruch 1 gelöst. Gegenstand des Gleitlagers ist der Patentanspruch 13. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß die Leistungsfähigkeit unter schmierungsfreien Bedingungen dann deutlich gesteigert werden kann, wenn eine bestimmte Füllstoffkombination in Verbindung mit PTFE eingesetzt wird, die PbO und Metallfluorid aufweist. Hierbei ist es wichtig, daß ein eng begrenzter Bereich dieser Füllstoffkombination aus PbO und Metallfluorid eingehalten wird.

Es hat sich überraschend herausgestellt, daß für PTFE aufweisende Materialien bei den Metallfluoriden ein Bereich von 0,1 - 14 Vol.-% besonders ausgezeichnet ist, was bisher aus dem Stand der Technik so nicht bekannt war. Wenn in der EP 0 18 33 75 ein Metallfluoridanteil von 1 - 50% genannt und ein relativ hoher Anteil von 20% als besonders vorteilhaft beschrieben wird, so ist dies offensichtlich darauf zurückzuführen, daß in dem bekannten Gleitmaterial überhaupt kein PbO vorhanden ist, so daß das Fehlen dieses Füllstoffes durch einen hohen Metallfluoridanteil ausgeglichen werden muß. Die Tatsache, daß ein Metallfluoridanteil von 0,1 - 14 Vol.-% zu besonders vorteilhaften Eigenschaften führt, liegt vermutlich an der Wechselwirkung mit Bleioxid, das im Bereich von 15 - 55 Vol.-% gleichzeitig in dem Gleitmaterial

enthalten sein muß. Oberhalb des Bereichs von 14 Vol.-% kann durch den Metallfluoridanteil zum PbO keine Verbesserung mehr erzielt werden. Obwohl gemäß der DE-OS 41 05 657 PbO und Metallfluorid gemeinsam vorhanden sein können, sind die erfindungsgemäßen Anteile von PbO und Metallfluorid nicht als besonders vorteilhaft erkannt worden, weil die verbesserten Eigenschaften des dort beschriebenen Gleitmaterials im wesentlichen auf das zusätzlich vorhandene Bleimetall und dessen besonders große spezifische Oberfläche von bis zu 8500 cm^2/g zurückgeführt wird. Es hat sich gezeigt, daß bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Anteile von PbO und Metallfluorid auf zusätzliche Bleianteile vollständig verzichtet werden kann.

In PTFE-Matrix-Werkstoffen hat sich der Metallfluoridanteil von 0,1 - 14 Vol.-% insbesondere bei Calciumfluorid als besonders vorteilhaft herausgestellt. Aber auch mit PbF_2, MgF_2 oder einer anderen Fluorverbindung eines Elementes der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems konnten in diesem Bereich deutliche Verbesserungen der Gleitmaterialien erzielt werden.

Auch bei Einbindung der beschriebenen vorteilhaften Mischungen der erfindungsgemäßen Füllstoffkombinationen mit PTFE in andere Kunststoffmatrizes wie beispielsweise aus PEEK (Polyetheretherketon), PPS (Polyphenylensulfon), PA (Polyamid), PVDF (Polyvinylidenfluorid), PSU (Polysulfon), PES (Polyethersulfon) oder PEI (Polyetherimid) werden verbesserte Ergebnisse gegenüber nur mit PTFE oder mit PTFE und PbO gefüllten Varianten erzielt. Die besten Ergebnisse wurden jedoch mit PTFE im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Füllstoffkombinationen erzielt. Wenn die Kunststoffmatrix aus PTFE besteht, so ist innerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs von 0,1 - 14 Vol.-% CaF_2 und 15 - 55 Vol.-% PbO der Bereich 24 - 40 Vol.-% PbO und 0,3 - 8 Vol.-% CaF_2 besonders vorteilhaft.

Die mit der erfindungsgemäßen Füllstoffkombination erzielten verbesserten Eigenschaften des Gleitmaterials bleiben erhalten bzw. konnten für bestimmte Anwendungen noch durch weitere Zusätze verbessert werden, wenn der Anteil dieser weiteren Zusätze maximal bis zu 40 Vol.-% vorzugsweise bis zu 20 Vol.-% der PbO-Metallfluorid-Füllstoffkombination beträgt. Als weitere Zusätze können solche aus einer oder mehreren der Gruppen der Hartstoffe, Pigmente, Fasermaterialien, Festschmierstoffe oder Duro- oder Hochtemperaturthermoplaste eingesetzt werden. Als Hartstoffe eignen sich insbesondere Si_3N_4 und als Pigmente Fe_2O_3 oder Russ. Als Fasermaterialien kommen insbesondere Graphitkurzfasern oder Aramidfasern in Frage. Bevorzugte Festschmierstoffe sind MoS_2 und Bornitrid. Als Duroplaste oder hochtemperaturbeständige Thermoplaste können Polyamidimide oder Polyimide eingesetzt werden.

Ein Gleitlager mit einer solchen Gleitschicht kann als Vollkunststofflager oder mit einem Metallrücken ausgeführt sein. Die Gleitschicht kann direkt auf einen Metallrücken aufgebracht sein oder es kann auf dem Metallrücken eine Schicht aus poröser Sinterbronze vorgesehen sein, auf der dann die Gleitschicht aufgebracht ist.

Die Dreischichtwerkstoffe können beispielsweise derart aufgebaut sein, daß auf dem Stützmetall wie z.B. Stahl oder einer Kupfer- oder Aluminiumlegierung eine 0,15 - 0,5 mm dicke Schicht Bronze so aufgesintert wird, das sie ein Porenvolumen von 20 - 45% aufweist und die Zusammensetzung der Bronze 5 - 15% Zinn und wahlweise zusätzlich 5 - 15% Blei enthält. Die Kunststoffmischung wird dann durch Einwalzen so auf den porösen Untergrund aufgebracht, daß die Poren vollständig ausgefüllt sind und, je nach Anwendungsfall eine 0 - 50 μm Deckschicht entsteht. Danach wird das Material in einem Ofen einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der das enthaltende PTFE 3 min bei 380°C gesintert wird, um in einem

abschließenden Walzschritt den endgültigen Verbund und das erforderliche Endmaß herzustellen.

Die Herstellung der Kunststoffmischung kann über eine PTFE-Dispersion erfolgen, die den Füllstoffen so beigemischt wird, daß sie bei der nachfolgend herbeigeführten Koagulation in homogener Verteilung mitgerissen werden. Hierbei entsteht eine pastöse Masse, die die für den nachfolgenden Beschichtungsprozeß erforderlichen Eigenschaften aufweist.

Beispielhafte Ausführungsformen werden nachfolgend anhand der Zeichnungen und der Tabellen erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 ein Diagramm, in dem die Lebensdauer in Abhängigkeit vom CaF_2-Anteil graphisch dargestellt ist und

Figuren 2 bis 5
Diagramme, in denen die Verschleißrate für unterschiedliche Zusammensetzungen graphisch dargestellt ist.

Beispiel 1:

9 l Wasser, 20 g Natriumlaurylsulfat, 13,4 kg PbO, 0,85 kg CaF_2 und 21,6 kg einer 40-%igen PTFE-Dispersion werden 20 min kräftig gerührt. Dann werden 500 g einer 20%-igen Aluminiumnitrat-Lösung zugegeben. Nach erfolgter Koagulation wird die für die Verarbeitung erforderliche Konsistenz dadurch erzeugt, daß 1 l Toluol 10 min in das Gemisch eingerührt wird.

Tab. 1

Bsp.Nr.	Zusammenssetzung, Vol%	Verschleiß [μm/h]	Reibwert
0	80 PTFE, 20 Pb (Vgl.-Material, St.d.T.)	120	0,20
1	70 PTFE, 25,5 PbO, 4,5 CaF_2	29	0,17
2	70 PTFE, 30 PbO	40	0,17
3	65 PTFE, 26,2 PbO, 8,8 CaF_2	26	0,16
4	65 PTFE, 35 PbO	38	0,15
5	60 PTFE, 35 PbO, 5 CaF_2	20	0,15
6	60 PTFE, 40 PbO	35	0,17

Tab. 2

Bsp.Nr.	Zusammensetzung, Vol%	Verschleiß [μm/h]	Reibwert
5(z.Vgl)	60 PTFE, 35 PbO, 5 CaF_2	20	0,15
7	60 PTFE, 31,5 PbO, 4,5 CaF_2, 4 Si_2N_4	15	0,17
8	60 PFTE, 29,8 PbO, 4,2 CaF_2, 6 C-Faser	13	0,18
9	60 PTFE, 33,3 PbO, 4,7 CaF_2, 2 Fe_2O_3	18	0,15
10	60 PTFE, 30,8 PbO, 4,4 CaF_2, 4,8 MoS_2	8	0,16
11	60 PTFE, 32,2 PbO, 4,6 CaF_2, 3,2 PAl	26	0,20

Tab. 3

Bsp.Nr.	Zusammensetzung, Vol%	Verschleiß [μm/h]	Reibwert
3(z.Vgl.)	65 PTFE, 26,2 PbO, 8,8 CaF_2	26	0,16
12	65 PTFE, 26,2 PbO, 8,8 MgF_2	30	0,17
13	65 PTFE, 26,2 PbO, 8,8 PbF_2	28	0,15
14	80 PEEK, 20 PTFE	36	0,20
15	80 PEEK, 12,5 PTFE, 7,5 PbO	16	0,15
16	80 PEEK, 12 PTFE, 7,2 PbO, 0,8 CaF_2	10	0,17

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen den Standardwerkstoffen auf der Basis PTFE/MoS_2 oder PTFE/Pb sowohl bezüglich des Reibwertes als auch der Verschleißfestigkeit deutlich überlegen sind und auch die gegenüber diesen Gleitmaterialien verbesserten Zusammensetzungen aus PTFE und PbO übertreffen.

Die Zusammensetzung aus PTFE, PbO und CaF_2 wurden über einen großen Bereich variiert und Proben der beschriebenen Dreischichtmaterialien aus 1,25 mm Stahl, 0,23 mm Bronze und 0,02 mm Kunststoffdeckschicht hergestellt. An diesen Proben wurden mittels eines Stift/Walzen-Tribometers mit Prüflingen von 0,78 cm^2 die Verschleißraten bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,52 m/sec und einer Belastung von 17,5 MPa gemessen und mit einem Standardmaterial verglichen. Als Standardmaterial wurde ein Verbundmaterial mit einer Kunststoffschicht aus 80 Vol.-% PTFE und 20 Vol.-% Blei herangezogen, das als Beispiel Nr. O in der Tabelle 1 genannt ist und in den Fig. 1, 2 und 4 als Standard bzw. Material nach dem Stand der Technik bezeichnet wird.

In der Figur 1 ist die Lebensdauer eines erfindungsgemäßen Gleitlagers in Abhängigkeit von CaF_2-Gehalt am Füllstoff dargestellt, wobei der Gesamtfüllstoff konstant bei 40 Vol.-% gehalten wurde. Es ist deutlich zu sehen, daß im schraffierten Bereich ein deutlich ausgeprägtes Maximum bezüglich der Lebensdauer vorliegt, was einem Verschleißminimum entspricht. Im Maximum sind die erreichten Lebensdauerwerte etwa dreimal so groß wie diejenigen, die mit einem Lagermaterial erreicht werden, das lediglich Bleioxid in der Kunststoffmatrix aufweist. Zur Verdeutlichung der erfindungsgemäß erzielbaren Verbesserungen wurden die in Tabelle 1 zusammen mit den Reibwerten und Verschleißraten aus der Stift/Walze-Prüfung aufgeführten Materialzusammensetzungen geprüft. In der Abb. 2 sind die Ergebisse graphisch gegenübergestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß die Gleitmaterialien

mit der Füllstoffkombination PbO/CaF_2 in allen Fällen besser abschneidet als ein Gleitmaterial, das lediglich PbO aufweist.

Aus den in der Tabelle 2 und der Figur 3 gegenübergestellten Ergebnissen der Beispiele 7 bis 11 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Gleitmaterialien auch mit weiteren Zusätzen kombiniert werden können, ohne die positiven Eigenschaften zu verlieren. Teilweise werden durch diese Zusätze sogar noch deutliche Verbesserungen erreicht.

In den Beispielen 12 und 13 wurden anstelle von Calciumfluorid Magnesiumfluorid und Bleifluorid verwendet. Die entsprechenden Ergebnisse im Vergleich zu einer Zusammensetzung, die Calciumfluorid aufweist, sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Es wird deutlich, daß zur Herbeiführung des erfindungsgemäßen Effektes auch andere Fluorverbindungen mit Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems oder Bleifluorid geeignet sind.

Von den Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 5 und 6 wurden Buchsen mit einem Durchmesser von 22 mm hergestellt, die im rotierenden Prüflauf auf ihre Grenzbelastbarkeit überprüft wurden. Als Grenzlast wurde die höchstmögliche Last definiert, bei der unter einer Geschwindigkeit von 0,125 m/sec eine Laufstrecke von 22,5 km erreicht wurde. Das Ausfallkriterium war ein starker Anstieg von Reibwert und Temperatur, was sich bei einer nachfolgenden Untersuchung als gleichbedeutend mit einer mittleren Verschleißtiefe von 90 μm erwies. Das Ergebnis des Beispiels 5 entspricht bei anderer Auswertung einem pv-Wert von 6 MPa . m/sec. Die entsprechenden Ergebnisse sind in der Figur 4 graphisch dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit, die Erfindung vorteilhaft auszuführen, besteht darin, die erfindungsgemäßen Mischungen inclusive PTFE in eine thermoplastische Matrix einzuarbeiten und diese dann auf beliebige Weise zu einem Gleitelement zu verarbeiten, z.B. auf einen Metallrücken mit oder ohne

Bronzezwischenschicht aufzubringen oder Vollkunststoffteile herzustellen. Dabei kann der Thermoplastanteil von 60 - 95 Vol.-% variiert werden. Die Beispiele 2 bis 13 wurden auf die gleiche Weise hergestellt. In den Beispielen 14 bis 16 wurde anstelle des Matrixmaterials PTFE nunmehr PEEK mit PTFE verwendet, und die Proben wurden über eine Pulvermischung erzeugt. Die Mischungen können auch über eine Extrusions-Compoundierung erzeugt werden. In Tabelle 4 und Figur 5 sind zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Effektes die Reib- und Verschleißwerte von PEEK-Compounds mit PTFE, PTFE/PbO und PTFE/PbO/CaF_2 daregestellt. Man erkennt, daß das CaF_2 auch hier die verschleißmindernde Wirkung des Bleioxids unterstützt.

Patentansprüche:

1. Selbstschmierendes Lagermaterial aus einer PTFE aufweisenden Kunststoffmatrix mit Füllstoffen, die PbO und mindestens ein Metallfluorid aufweist, dadurch gekennzeichnet,

   daß der PbO-Anteil 15 - 55 Vol.-% und der Metallfluorid-Anteil 0,1 - 14 Vol.-% beträgt.

2. Lagermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffmatrix neben PTFE auch PEEK, PPS, PA, PVDF, PSU, PES oder PEI einzeln oder in Kombination aufweist.

3. Lagermaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallfluorid CaF_2, PbF_2, MgF_2 oder eine Fluorverbindung eines Elementes der 2. Hauptgruppe des Periodensystem ist.

4. Lagermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffmatrix aus PTFE besteht und die Füllstoffe aus 15 - 55 Vol.-% PbO und 0,1 - 14 Vol.-% CaF_2 bestehen.

5. Lagermaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffmatrix aus PTFE besteht und

   daß die Füllstoffe aus 20 - 40 Vol.-% PbO und 0,3 - 8 Vol.-% CaF_2.

6. Lagermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 40 Vol.-% der PbO/Metallfluorid-Füllstoffe durch einen oder mehrere der Gruppen der Hartstoffe, Pigmente, Fasermaterialien, Festschmierstoffe oder der Duro- oder Hochtemperaturthermoplaste ersetzt ist.

7. Lagermaterial nach Anspruche 6, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 20 Vol.-% der PbO/Metallfluorid-Füllstoffe durch einen oder mehrere der Gruppe der Hartstoffe, Pigmente, Fasermaterialien, Festschmierstoffe oder der Duro- oder Hochtemperaturthermoplaste ersetzt ist.

8. Lagermaterial nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffe Si_3N_4 sind.

9. Lagermaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente Fe_2O_3 oder Ruß sind.

10. Lagermaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial Graphitkurzfasern oder Aramidfasern sind.

11. Lagermaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Festschmierstoffe MoS_2 oder Bornitrid sind.

12. Lagermaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Duro- oder Hochtemperaturthermoplaste Polyamidimide oder Polyimide sind.

13. Gleitlager mit einer selbstschmierenden Kunststoffgleitschicht, dadurch gekennzeichnet,

    daß die Kunststoffgleitschicht als Füllstoffe 15 - 55 Vol.-% PbO und 0,1 - 14 Vol.-% Metallfluorid aufweist.

14. Gleitlager nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Gleitschicht direkt auf einem Metallrücken aufgebracht ist.

15. Gleitlager nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Gleitschicht auf einem mit einer Schicht aus poröser Sinterbronze versehenem Metallrücken aufgebracht ist.

16. Gleitlager nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterbronze ein Porenvolumen von 20 - 45% aufweist.

17. Gleitlager nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterbronze 5 - 15% Zinn aufweist.

18. Gleitlager nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterbronze 5 - 15% Zinn und 5 - 15% Blei aufweist.

19. Gleitlager nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Massivkunststoffgleitelementen besteht.

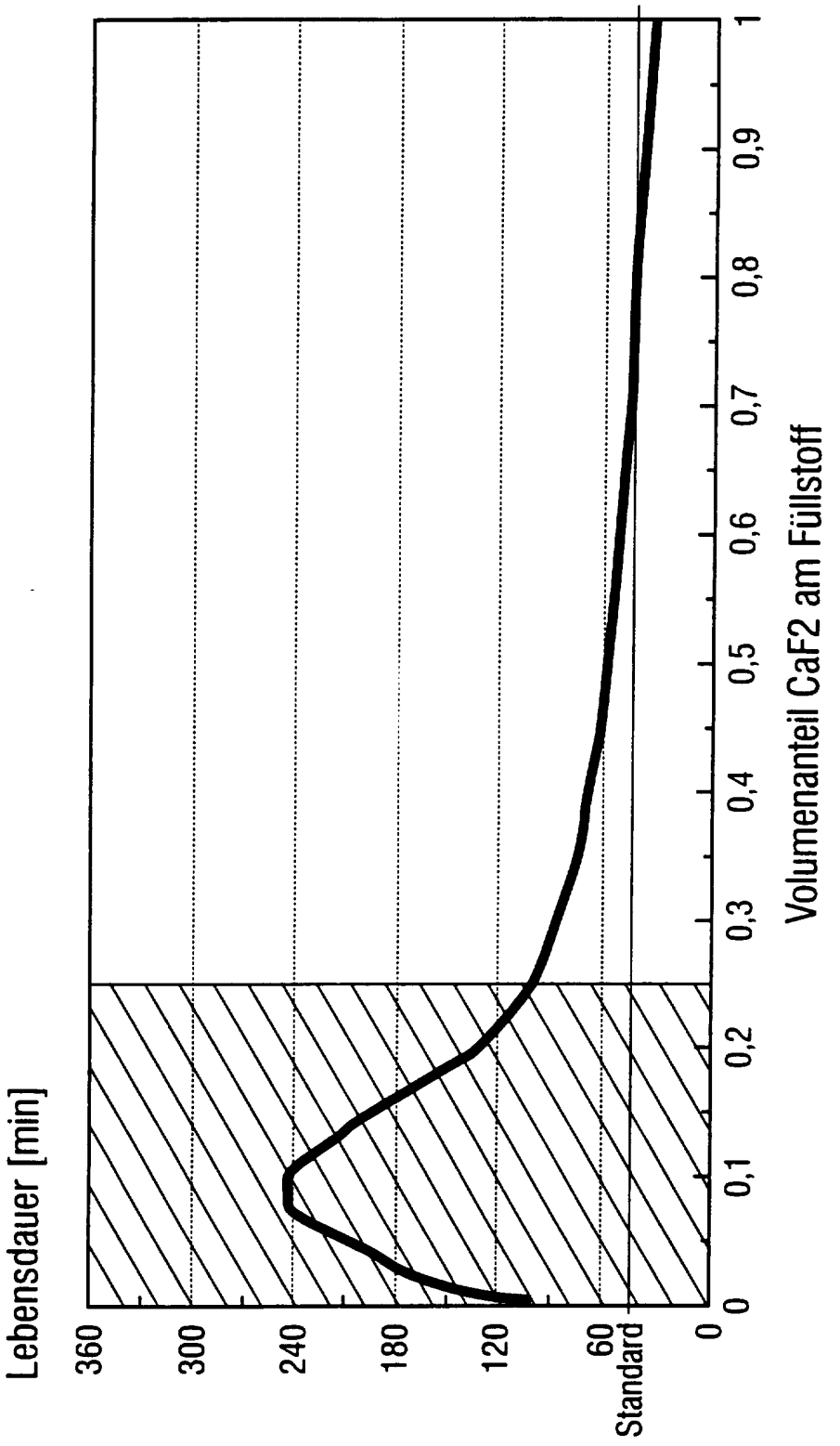
Lebensdauer [min]
360
300
240
180
120
60
Standard
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
Volumenanteil CaF2 am Füllstoff

Fig. 1

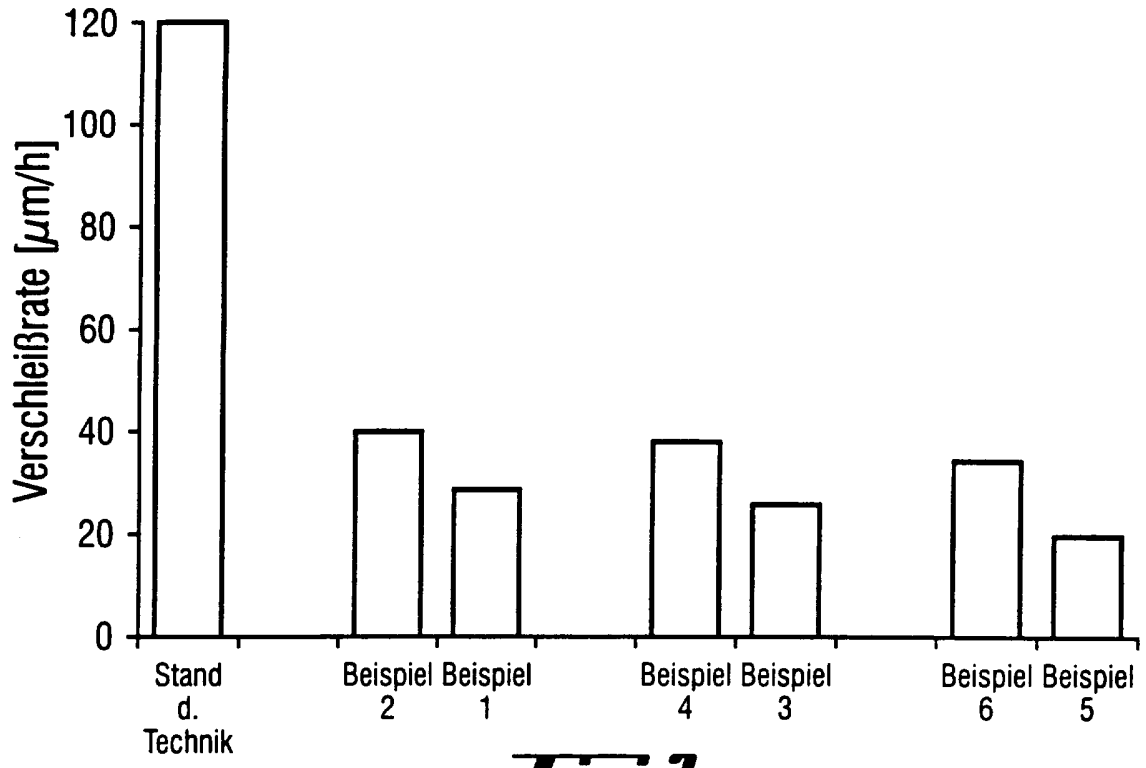
Verschleißrate [µm/h]
120
100
80
60
40
20
0
Stand d. Technik
Beispiel 2
Beispiel 1
Beispiel 4
Beispiel 3
Beispiel 6
Beispiel 5

Fig. 2

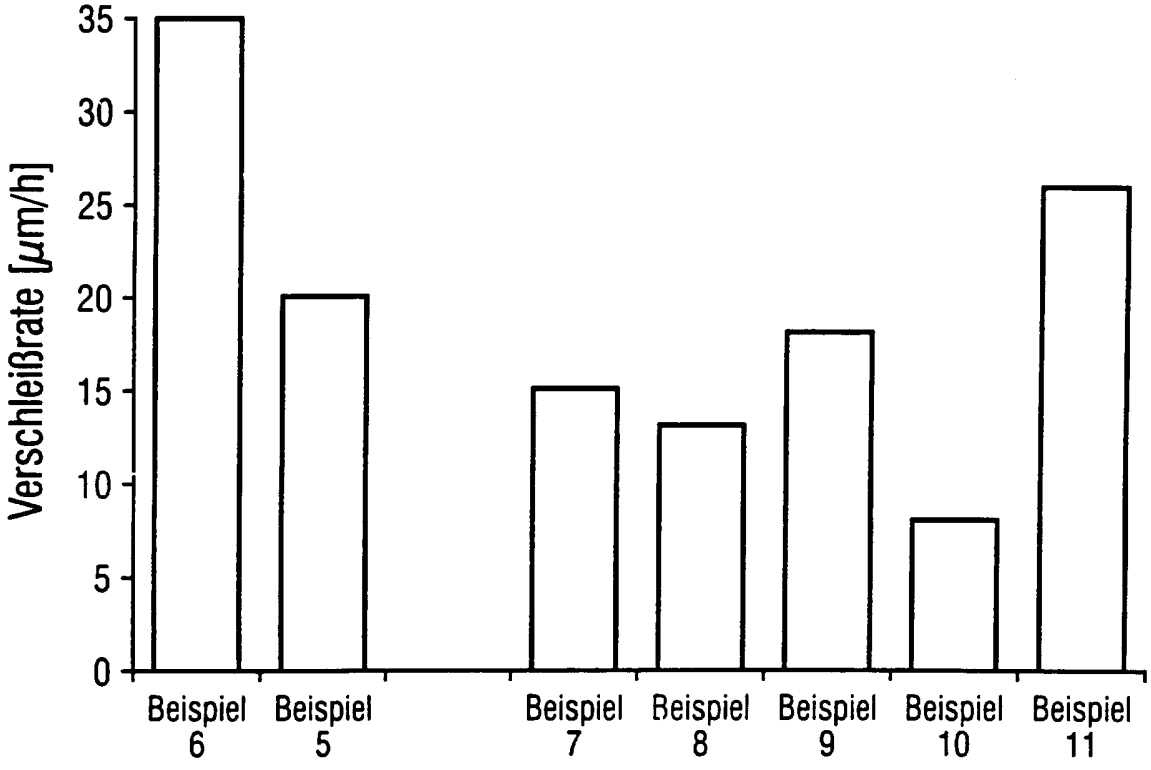
Verschleißrate [µm/h]
35
30
25
20
15
10
5
0
Beispiel 6
Beispiel 5
Beispiel 7
Beispiel 8
Beispiel 9
Beispiel 10
Beispiel 11

Fig. 3

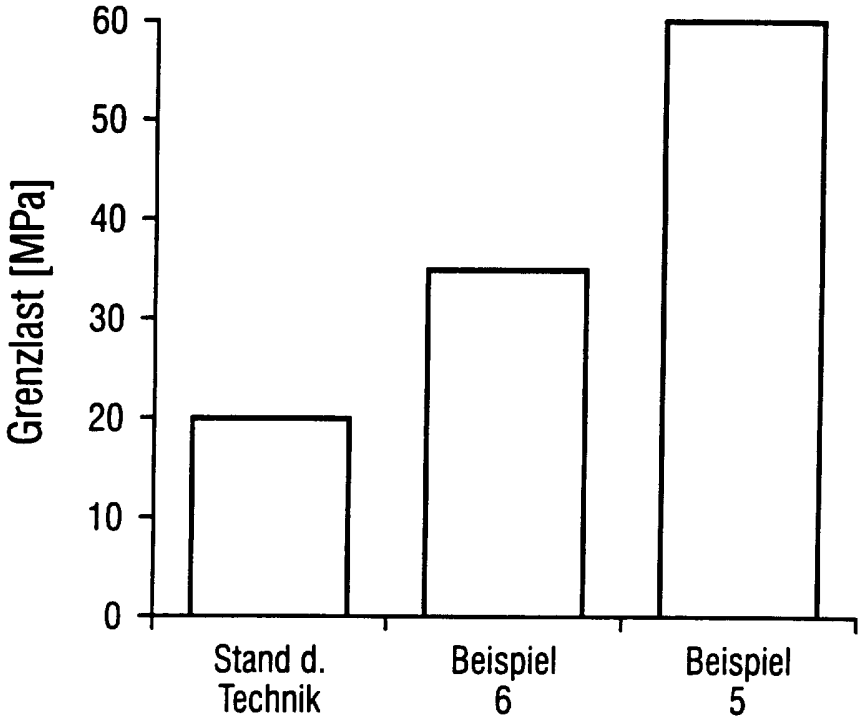
Grenzlast [MPa]
60
50
40
30
20
10
0
Stand d. Technik
Beispiel 6
Beispiel 5

Fig. 4

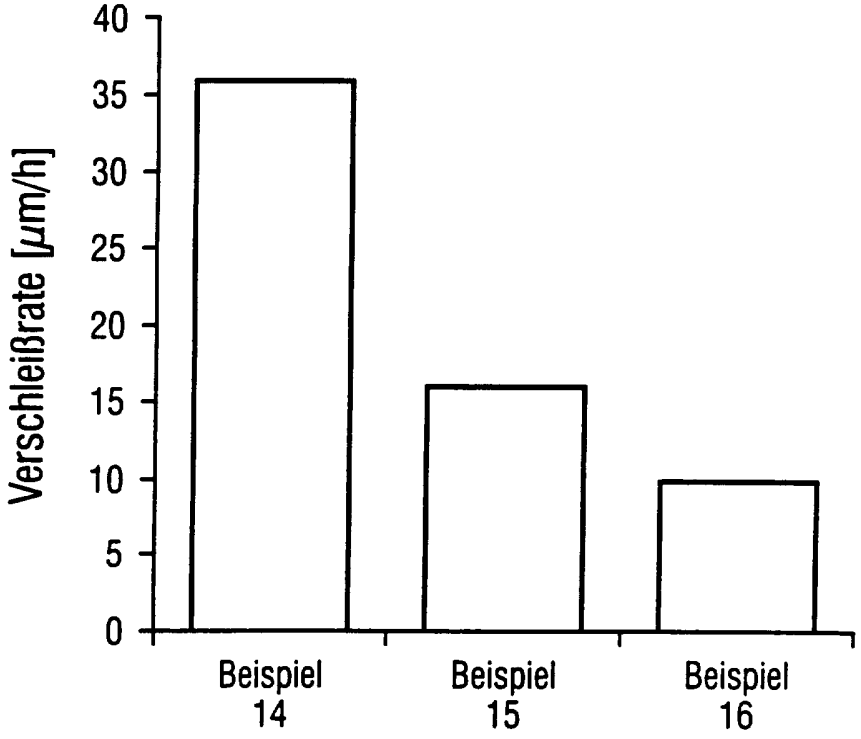
Verschleißrate [µm/h]
40
35
30
25
20
15
10
5
0
Beispiel 14
Beispiel 15
Beispiel 16

Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/DE 96/00244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K3/00 C08L27/18 F16C33/20 //(C08K3/00,3:16,3:22)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K C08L F16C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 24, 13 December 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 199684, XP002002999 see abstract & JP,A,57 102 949 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 June 1982 ---	1-7,10, 12-14
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8701 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 87-002645 XP002003004 & JP,A,61 261 396 (DAIDO METAL KK) , 19 November 1986 see abstract --- -/--	1,13

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 May 1996	07.06.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	DE LOS ARCOS, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/DE 96/00244

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,35 20 068 (DAIDO METAL CO LTD) 5 December 1985 cited in the application ---	1,13
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 20, 16 May 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 141028, XP002003003 see abstract & JP,A,52 012 259 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 29 January 1977 -----	1,13

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/DE 96/00244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3520068	05-12-85	JP-C- 1434182	07-04-88
		JP-A- 60258297	20-12-85
		JP-B- 62033275	20-07-87
		GB-A,B 2161820	22-01-86
		US-A- 4626365	02-12-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter -nales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00244

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K3/00 C08L27/18 F16C33/20 //(C08K3/00,3:16,3:22)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K C08L F16C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 24, 13.Dezember 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 199684, XP002002999 siehe Zusammenfassung & JP,A,57 102 949 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26.Juni 1982 ---	1-7,10, 12-14
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8701 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 87-002645 XP002003004 & JP,A,61 261 396 (DAIDO METAL KK) , 19.November 1986 siehe Zusammenfassung ---	1,13

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14.Mai 1996	07.06.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	DE LOS ARCOS, E

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00244

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,35 20 068 (DAIDO METAL CO LTD) 5.Dezember 1985 in der Anmeldung erwähnt ---	1,13
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 20, 16.Mai 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 141028, XP002003003 siehe Zusammenfassung & JP,A,52 012 259 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 29.Januar 1977 -----	1,13

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00244

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-3520068	05-12-85	JP-C-	1434182	07-04-88
		JP-A-	60258297	20-12-85
		JP-B-	62033275	20-07-87
		GB-A,B	2161820	22-01-86
		US-A-	4626365	02-12-86