

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

654-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 02. 99**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.02.98**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/19808541**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 09. 99**
(Věstník č. 9/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 32 B 27/00
B 32 B 27/20

(71) Přihlašovatel:

FEDERAL-MOGUL WIESBADEN GMBH,
Wiesbaden, DE;

(72) Původce:

Adam Achim Dr., Nauheim, DE;

(74) Zástupce:

Jirotková Ivana ing., Nad Štolou 12, Praha
7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Vícevrstvý sendvičový materiál

(57) Anotace:

Vícevrstvý sendvičový materiál, který vykazuje vysokou odolnost proti opotřebení a proti delaminaci bez omezení součinitele tření v oleji. Vícevrstvý sendvičový materiál obsahuje v kluzné vrstvě nejméně jeden polyamid v práškové formě, přičemž podíl PTFE nebo PTFE společně s jinými fluortermoplasty, které tvoří základ materiálu, je 55 až 90 obj. % , podíl dalších plniv je 9,5 až 44, 5 obj. % a podíl polyamidu je 0,5 až 10 obj. %.

CZ 654-99 A3

Vícevrstvý sendvičový materiál

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je vícevrstvý sendvičový materiál s kovovou ochrannou vrstvou, porézní mezivrstvou a s na ně nanesenou kluznou vrstvou z PTFE nebo PTFE v kombinaci s jinými fluortermoplasty s bodem tání vyšším než 260 °C, které jsou vloženy do plniv.

Dosavadní stav techniky

I když se tyto materiály mohou bez problémů použít i bez maziv, vícevrstvý sendvičový materiál ve smyslu vynálezu je obzvláště vhodný pro taková uložení v přítomnosti oleje, kde má velký význam nízký součinitel tření při současné vysoké odolnosti proti opotřebení a proti kavitaci, jako např. v tlumičích nárazů, používaných v automobilovém průmyslu, nebo pro zubová čerpadla či hydraulické motory. Podle požadovaných součinitelů tření musí být na základě současných poznatků takovéto materiály vyrobeny převážně z PTFE, protože jiné známé plastové materiály, i když jsou svými vlastnostmi vhodné, těmto požadavkům nevyhovují.

Protože čistý PTFE je příliš měkký, a proto má vysoký koeficient opotřebení, musí být přimíchány látky působící proti kavitaci a opotřebení bez toho, aby podstatně zvyšovaly součinitel tření.

V uvedených oblastech nejčastěji používané ložiskové materiály sestávají z ocelových hřebenů, porézní vrstvy bronzu a plastu, jehož cca 80 obj. % tvoří PTFE a zbytek je z olova nebo sulfidu molybdeničitého. Plastový materiál je přitom vtlačen do bronzové kostry a tím tvoří tenkou, uzavřenou vrstvu. Materiály takovéto konstrukce mají sklon, obzvláště v extrémních podmínkách, jako např. v tlumičích nárazů při vysokých zatíženích, vysokých kluzných rychlostech a zrychleních a vysokých rychlostech proudění, v šterbinách ložiska k erozím a kavitacím, a tím mají zvláště při vysokých požadavcích jen omezenou životnost.

Je sice možné vyrobit takové materiály, které nevykazují v popsanych podmínkách skoro žádné opotřebení a žádnou náchylnost ke kavitaci, pokud se místo PTFE použije jiný

termoplastický materiál, např. PVDF nebo PEEK, ale v těchto případech se musí počítat s podstatným zvýšením tření při olejovém mazání.

V mnoha pracích se navrhuje složení na bázi PTFE, která zatím představují jen poměrně bezvýznamné zlepšení proti výše uvedeným standardním materiálům a přitom mají většinou zvýšené hodnoty tření, jako v případě fluoridu vápenatého v EP 0 183 375 nebo polyamidů, které jsou navrženy v DE 42 27 909 C2.

V GB 2272029 A se zpětně zavedla zvýšená odolnost proti kavitaci na obzvláště vysokém specifickém povrchu přidaného olovnatého prášku. Avšak použití olova nebo sloučenin olova hodnotí uživatelé kluzných prvků čím dále kritičtěji, a proto nepředstavuje plně uspokojivé řešení.

Možnosti použití poly-(p-fenyltereftalamidu) jako plniva v samomazných ložiskových materiálech na bázi PTFE jsou sice často zmiňovány, avšak bez výjimky ve formě vláken, jako např. v GB 2291879 A.

Ve WO 95/02772 se popisuje zvláštní fibrilovaný vláknitý druh, který je vpracován do PTFE základu. Vláknitá forma podmiňuje problémy při homogenním vmísení do PTFE základu a vyžaduje ve výrobě odpovídající speciální zařízení. Takováto vlákna mají kromě toho tu nevýhodu, že osahují částice vnikající do plic a existuje podezření, že by mohla být rakovinotvorná.

Vlákna se ukládají do matrice jako druh nepravidelného pletiva a tím zeslabují rozvibrování a erozi jinak měkké PTFE matrice.

Znovu se také objevují armidová vlákna, jako neutrální složky ve vláknité formě a vyměnitelné za jiná vlákna, a přitom zjevně nikoli nutná k dosažení určitých vlastností, jako např. ve WO 97/03299 nebo v GB 2177099 A.

Podstatný důvod pro způsobilost a použití těchto vláken jsou neobyčejné mechanické parametry - velmi vysoká pevnost v tahu a E-modul -, které jsou založeny na mimořádně vysoké molekulové orientaci ve směru vláken, jakož i na silné fyzikální paralelní vazbě jednotlivých tuhých molekulových řetězců.

Úkolem vynálezu je připravit vícevrstvý sendvičový materiál, který se beze změny výrobního procesu a bez omezení součinitele tření v oleji vyznačuje vysokou odolností proti opotřebení a proti delaminaci.

Podstata vynálezu

Tento úkol řeší vícevrstvý sendvičový materiál, v němž kluzná vrstva obsahuje alespoň jeden práškový polyaramid a v němž podíl PTFE nebo PTFE spolu s jinými fluortermoplasty je 55 až 90 obj. %, podíl dalších plniv je 9,5 až 44,5 obj. % a podíl polyaramidu je 0,5 až 10 obj. %.

Překvapivě se ukázalo, že přidavek tohoto poměrně nepatrného množství polyaramidového prášku je dobrý k tomu, aby velmi zeslabil rozvibrování povrchu kluzné vrstvy z důvodu jevu eroze a kavitace proti odpovídajícím složením bez příměsí. Při použití bez přítomnosti mazadel však obstály vícevrstvé sendvičové materiály ve smyslu vynálezu stejně nebo lépe.

Výhodný je podíl PTFE nebo PTFE s jinými fluortermoplasty 65 až 80obj. %, podíl dalších plniv 10 až 34 obj. % a podíl polyaramidu 2 až 10 obj. %.

U polyaramidu jde hlavně o poly-(p-fenyltereftalamid) (PPTA) a /nebo poly-(p-benzamid) (PBA), které mají vysokou molekulovou tuhost.

Velikost zrn polyaramidového prášku je přednostně nižší než 100 μm . Výhodně je velikost zrn polyaramidového prášku nižší než 50 μm .

Jako další plniva jsou vhodné samostatně nebo v kombinaci zejména olovo, oxid olovnatý, sulfidy kovů s vrstvenou strukturou jako sulfid molybdeničný, fluoridy kovů, nitrid boru, grafit, saze, koks, oxid železa.

Jako doplňky k uvedeným plnivům se mohou použít plniva samostatná nebo v kombinaci ze skupiny tvrzených materiálů, pigmentů, vláknitých materiálů, tuhých mazadel, duroplastů nebo vysokoteplotních termoplastů.

Nejvhodnější kombinace plniv se skládá ze sulfidů kovů s vrstvenou strukturou, hexagonálního nitridu boritého a oxidu železitého.

Použije-li se Fe_2O_3 v kombinaci s jiným plnivem, jeho podíl je výhodně 1 až 6 obj. %.

Jestliže se kromě PTFE použijí jako základní materiál jiné fluortermoplasty, jsou přednostně vhodné PFA, FEP, ETFE nebo EPE. Jejich podíl může být maximálně tak vysoký, jako je podíl PTFE.

Výhodně se vícevrstvý sendvičový materiál používá na kluzné prvky pro použití v tlumičích nárazů nebo jiných hydraulických aplikacích.

Příklady provedení vynálezu

Jako příklad jsou proti sobě postaveny možné příklady provedení odpovídajících materiálů bez přídavku práškového poly-(p-fenylentereftalamidu) nebo práškového poly-(p-benzamidu). Složení jsou uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad č.	Složení obj. %
1	PTFE 80 MoS ₂ 15 PPTA 5
2	PTFE 80 MoS ₂ 20
3	PTFE 80 grafit 15 PPTA 5
4	PTFE 80 grafit 20
5	PTFE 80 BN 6,75 MoS ₂ 6,75 Fe ₂ O ₃ 1,5 PPTA 5
6	PTFE 80 BN 9 MoS ₂ 9 Fe ₂ O ₃ 2
7	PTFE 80 MoS ₂ 15 PBA 5

Materiály mohou být vyrobeny známými způsoby:

- homogenním naplavením plniv a polyamidového prášku ve vodě za pomoci neiontového smáčedla
- přidáním 30%-ní disperze PTFE a homogenním smícháním

- uskutečnění koagulace směsi za přítomnosti roztoku nitrátu hlinitého
- odstraněním přebytečné vody a mísením do vytvoření konzistence hmoty vhodné k nanášení
- zaválcováním směsi do porézní bronzové kostry nanesené na ocel
- sintrováním (spékáním) PTFE při teplotě 380 °C
- komprimováním celkové struktury válcováním.

Pouzdra z těchto materiálů byla podrobena testu tlumičů nárazů a ihned poté se zjišťovalo opotřebení. Jde o 30ti h. zkušební program na základě šikmé funkce s 80mm zdvihem a 0,5 Hz. Kromě toho byly měřeny součinitele tření materiálů při působení mazání kapajícího oleje při zatížení 1 000 N a kluzné rychlosti 20 mm/s.

Údaje jsou shrnuty v tabulce 2. V příkladech 1 až 6 jsou proti sobě postaveny vždy porovnatelné materiály s a bez přídavku polyamidového prášku. Příklad 7 dokumentuje, že k dosažení efektu ve smyslu vynálezu jsou též vhodné PPTA strukturálně podobné polymerní materiály.

Tabulka 2

Příklad č.	Opotřebení [μm]	Součinitel tření, naolejované
1	15	0,028
2	42	0,019
3	33	0,040
4	80	0,034
5	7	0,025
6	24	0,016
7	18	0,026

Tyto výsledky objasňují pozitivní vliv polyamidového prášku na odolnost proti opotřebení a dokladují, že jen minimálně zhoršují součinitel tření.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vícevrstvý sendvičový materiál s kovovou ochrannou vrstvou, porézní mezivrstvou a s na ně nanesenou kluznou vrstvou na bázi PTFE nebo PTFE v kombinaci s jinými fluoftermoplasty, jejichž bod tání leží nad 260 °C, do nichž jsou zabudována plniva, vyznačující se tím, že kluzná vrstva obsahuje nejméně jeden práškový polyamid a že podíl PTFE nebo PTFE společně s jinými fluoftermoplasty je 55 až 90 obj. %, podíl dalších plniv je 9,5 až 44,5 obj. % a podíl polyamidu je 0,5 až 10 obj. %.
2. Vícevrstvý sendvičový materiál podle nároku 1, vyznačující se tím, že podíl PTFE nebo PTFE společně s jinými fluoftermoplasty je 65 až 80 obj. %, podíl plniv je 10 až 34 obj. % a podíl polyamidu je 2 až 10 obj. %.
3. Vícevrstvý sendvičový materiál podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že v případě polyamidu se jedná o poly-(p-fenyltereftalamid) a/nebo poly (p-benzamid).
4. Vícevrstvý sendvičový materiál podle jednoho z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že velikost zrn polyamidového prášku je menší než 100 μm.
5. Vícevrstvý sendvičový materiál podle jednoho z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že velikost zrn polyamidového prášku je menší než 50 μm.
6. Vícevrstvý sendvičový materiál podle jednoho z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že u fluoftermoplastů se jedná o PFA, FEP, ETFE nebo EPE a že jejich podíl je maximálně tak vysoký jako podíl PTFE.
7. Vícevrstvý sendvičový materiál podle jednoho z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že u plniv se jedná samostatně nebo v kombinaci o olovo, oxid olovnatý, sulfidy kovů s vrstvenou strukturou jako sulfid molybdeničitý, fluoridy kovů, nitrid boru, grafit, saze, koks, oxid železa.
8. Vícevrstvý sendvičový materiál podle nároku 7, vyznačující se tím, že doplňující plniva se skládají z jednoho nebo více ze skupiny tvrzených materiálů, pigmentů, vláknitých materiálů, tuhých mazadel, duroplastů nebo vysokoteplotních termoplastů.

9. Vícevrstvý sendvičový materiál podle jednoho z nároků 7 nebo 8, vyznačující se tím, že obsahuje 1 až 6 obj. % oxidu železitého Fe_2O_3 společně s nejméně jedním dalším plnivem.
10. Vícevrstvý sendvičový materiál podle jednoho z nároků 6 až 9, vyznačující se tím, že u plniv se jedná o směs ze sulfidů kovů s vrstvenou strukturou, nitrid boritý a oxid železitý Fe_2O_3 .
11. Využití vícevrstevného sendvičového materiálu podle jednoho z nároků 1 až 10 pro kluzné prvky pro použití v tlumičích nárazů nebo v jiných hydraulických použitích.