



(10) **DE 10 2013 216 651 B4** 2022.04.28

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 216 651.6**
(22) Anmeldetag: **22.08.2013**
(43) Offenlegungstag: **26.02.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **28.04.2022**

(51) Int Cl.: **C08G 77/42 (2006.01)**
C08G 77/38 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
C08G 77/442 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.
V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:
**Rauschenbach Patentanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB, 01187 Dresden,
DE**

(72) Erfinder:
Lehmann, Dieter, 01640 Coswig, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:

DE	103 51 812	A1
DE	103 51 813	A1
US	2003 / 0 008 935	A1

**Canadian Journal of Chemistry, 83, 2005, S.
553-558**

(54) Bezeichnung: **CHEMISCH GEKOPPELTE SILIKON-PTFE-PRODUKTE UND VERFAHREN ZU IHRER
HERSTELLUNG**

(57) Hauptanspruch: Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte bestehend aus Silikon, welches über eine reaktive Umsetzung mit Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylgruppen, als funktionelle Gruppen und/oder Radikalen und/oder Silan- und Siloxangruppen oder Silangruppen und/oder olefinisch-ungesättigten Verbindung(en) mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung eines modifizierten PTFE durch Substitutions- und/oder Additions- und/oder Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte (Additions-)Reaktionen und/oder radikalische (Kopplungs-)Reaktionen vor und/oder während und/oder nach einer Vernetzungsreaktion chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft chemisch gekoppelte Silikon-PT-FE-Produkte, wie sie beispielweise auf dem Gebiet der Dichtungs-, Abstreifer- oder Wischertechnik mit tribologischen Anforderungen eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] „Silikone (auch Silicone; Einzahl: das Silikon oder Silicon), chemisch genauer Poly(organo)siloxane, ist eine Bezeichnung für eine Gruppe synthetischer Polymere, bei denen Siliciumatome über Sauerstoffatome verknüpft sind... Es können Molekülketten und/oder -netze auftreten. Die restlichen freien Valenzelektronen des Siliciums sind dabei durch Kohlenwasserstoffreste (meist Methylgruppen) abgesättigt. Silikone gehören damit zur Gruppe der Siliciumorganischen Verbindungen.“

[0003] Aufgrund ihres typisch anorganischen Gerüsts einerseits und der organischen Reste andererseits nehmen Silikone eine Zwischenstellung zwischen anorganischen und organischen Verbindungen ein, insbesondere zwischen Silikaten und organischen Polymeren. Sie sind in gewisser Weise Hybride und weisen ein einzigartiges Eigenschaftsspektrum auf, das von keinem anderen Kunststoff erreicht wird.

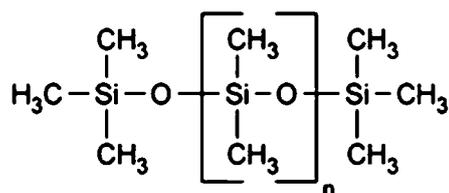
[0004] Silikone bestehen aus einzelnen Siloxaneinheiten. Dabei sind die Siliciumatome, die durch das Ausbilden von Bindungen zu Sauerstoff ihr Oktett (Elektronenschale) nicht erreichen, mit organischen Resten abgesättigt.

[0005] Die Zusammensetzung der Siloxaneinheit ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jedes Sauerstoffatom als Brückenglied zwischen je zwei Siliciumatomen liegt: $R_nSiO_{(4-n)/2}$ ($n=0, 1, 2, 3$), d. h., dass eine Siloxaneinheit ein bis vier weitere Substituenten aufweisen kann, je nach Anzahl der frei gebliebenen Valenzen am Sauerstoff. Siloxaneinheiten können also mono-, di-, tri- und tetrafunktionell sein. In symbolischer Schreibweise stellt man dies durch die Buchstaben M (mono), D (di), T (tri) und Q (quatro) dar:

$[M]=R_3SiO_{1/2}$, $[D]=R_2SiO_{2/2}$, $[T]=RSiO_{3/2}$ und $[Q]=SiO_{4/2}$. Ein aus Q-Einheiten konstituiertes Netzwerk entspräche Quarzglas.

[0006] Wie bei den organischen Polymeren basiert die Vielzahl der möglichen Verbindungen darauf, dass verschiedene Siloxaneinheiten im Molekül miteinander verknüpft werden können. Angelehnt an die Systematik der organischen Polymere kann man folgende Gruppen unterscheiden:

- Lineare Polysiloxane mit der Bauform $[MD_nM]$ bzw. $R_3SiO[R_2SiO]_nSiR_3$ (Bsp. Poly(dimethylsiloxan))



Poly(dimethylsiloxan)

- Verzweigte Polysiloxane die als verzweigende Elemente trifunktionelle oder tetrafunktionelle Siloxaneinheiten aufweisen. Bauform $[M_nD_mT_n]$. Die Verzweigungsstelle(n) ist/sind dabei entweder in eine Kette oder einen Ring eingebaut.
- Zyklische Polysiloxane sind ringförmig aus difunktionellen Siloxaneinheiten aufgebaut. Bauform $[D_n]$.
- Vernetzte Polysiloxane in dieser Gruppe sind ketten- oder ringförmige Moleküle mit Hilfe von tri- und tetrafunktionellen Siloxaneinheiten zu planaren oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. Für den Aufbau hochmolekularer Silikone sind Kettenbildung und Vernetzung die dominierenden Prinzipien.

[0007] Silikone lassen sich weiter nach den am Silicium gebundenen Substituenten gliedern. Das Siloxangerüst kann verschiedene Kohlenwasserstoffe beinhalten, siliciumfunktionelle und organofunktionelle Gruppen können vorhanden sein. Eine Unterteilung in nicht-, silicium- oder organofunktionelle ist daher zweckmäßig.“ (Wikipedia, Stichwort Silicon).

[0008] Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Siloxanen sind in: Winnacker-Küchler (Hrsg.: Harnisch, H.; Steiner, R.; Winnacker, K.), Chemische Technologie, Organische Technologie 11, 4. Auflage, Bd. 6, Carl Hanser Verlag, München, (1982), S. 830-834 zusammengefasst.

[0009] Silicone besitzen aufgrund der Temperaturbeständigkeit eine exponierte Stellung auch auf dem Gebiet der Dichtungsmaterialien und Dichtungsmassen. Die tribologischen Eigenschaften von Silikon-Produkten im Trockenlauf werden als nicht effektiv eingestuft, d.h. hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß weisen Silikon-Produkte ein schlechtes Eigenschaftsprofil auf. Die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften bezüglich Gleitreibung und Verschleiß bei Silikon-Produkten ist für viele Anwendungen zur Verlängerung der Lebensdauer der Systeme erforderlich und wünschenswert.

[0010] „Silikonkautschuke sind in den gummielastischen Zustand überführbare Massen, welche Poly (organo)siloxane enthalten, die für Vernetzungsreaktionen zugängliche Gruppen aufweisen. Als solche kommen vorwiegend Wasserstoffatome, Hydroxygruppen und Vinylgruppen in Frage, die sich an den Kettenenden befinden, aber auch in die Kette eingebaut sein können. Silikonkautschuke enthalten verstärkende Stoffe und Füllstoffe, deren Art und Menge das mechanische und chemische Verhalten der durch die Vernetzung entstehenden Silikonelastomere deutlich beeinflussen. Silikonkautschuke können mit geeigneten Pigmenten gefärbt werden.“

[0011] Man unterscheidet nach der notwendigen Vernetzungstemperatur zwischen kalt-(RTV) und heißvernetzenden (HTV) Silikonkautschuken (RTV = raumtemperatur vernetzend, HTV = hochtemperatur vernetzend). HTV-Silikon-Kautschuke sind plastisch verformbare Materialien. Sie enthalten sehr oft organische Peroxide für die Vernetzung. Die daraus durch die Vernetzung bei hoher Temperatur hergestellten Elastomere sind wärmebeständige, zwischen -40 und 250 °C elastische Produkte, die z. B. als hochwertige Dichtungs-, Dämpfungs-, Elektroisolierbauteile, Kabelummantelungen und dergleichen verwendet werden... Ein anderer Vernetzungsmechanismus besteht in einer meist durch Edelmetallverbindungen katalysierten Addition von Si-H-Gruppen an siliciumgebundene Vinylgruppen, die beide in die Polymerketten bzw. an deren Ende eingebaut sind. Seit 1980 hat sich die darauf aufbauende Flüssigkautschuk-Technologie (LSR = Liquid Silicone Rubber) etabliert. Die Silikonkautschuk-Komponenten, die im Unterschied zu den oben beschriebenen HTV-Kautschuken eine niedrigere Viskosität aufweisen und somit pumpbar sind, werden mit geeigneten Misch- und Dosiermaschinen dosiert, gemischt und meistens in Spritzgießautomaten verarbeitet. Diese Technologie erlaubt durch die kurze Vernetzungsdauer der Kautschuke hohe Taktraten... Bei den RTV-Silikonkautschuken lassen sich Ein- und Zweikomponentensysteme unterscheiden. Die erste Gruppe (RTV-1) vernetzt bei Raumtemperatur unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit, wobei die Vernetzung durch Kondensation von SiOH-Gruppen unter Bildung von Si-O-Bindungen erfolgt. Die SiOH-Gruppen werden durch Hydrolyse von SiX-Gruppen einer intermediär aus einem Polymer mit endständigen OH-Gruppen und einem sogenannten Vernetzer R-SiX₃ (X = -O-CO-CH₃, -NHR) entstehenden Spezies gebildet. Bei Zweikomponentenkautschuken (RTV-2) werden als Vernetzer z. B. Gemische aus Kieselsäureestern (z. B. Ethylsilicat) und zinnorganische Verbindungen verwendet, wobei als Vernetzungsreaktion die Bildung einer Si-O-Si-Brücke aus Si-OR und Si-OH durch Alkoholabspaltung erfolgt... Eine verbreitete Verwendung von Silikonelastomeren findet sich im Baugewerbe als Dichtstoff zum Füllen von Fugen... Dort werden sie aber auch zur Her-

stellung von Abform- und Vergussmassen und als Beschichtungsmassen für Gewebe verwendet.“ (Wikipedia, Stichworte Silikonkautschuk und Silikonelastomere)

[0012] In Silikonverbindungen wie Silikonkautschuk und Silikonelastomeren ist der Einsatz von PTFE als Festschmierstoff bisher nur als physikalische Mischung bekannt. Das Einmischen von Festschmierstoffen wie beispielsweise PTFE in die flüssigen Ausgangsstoffe führt durch Sedimentation zu inhomogenen und schwer reproduzierbaren Produkten. Im vernetzten/ausgehärteten Festprodukt ist bei physikalischen Mischungen die Wechselwirkung des PTFE mit dem Silikonmatrixmaterial zu gering, um als Festschmierstoff effektiv wirksam zu werden. Nur eingebettet, wird das PTFE unter tribologischen, d.h. Gleitreibungsbeanspruchung schnell herausgerieben und nach dem Wegtransport aus dem Reibspalt unwirksam. Dies ist die Ursache für die schlechten Eigenschaften hinsichtlich Reibung und Verschleiß, da in einer physikalischen Mischung keine oder nur geringe Wechselwirkungen zwischen dem Silikonfeststoff und dem antiadhäsiven PTFE bestehen. Darauf begründet sich die geringere Verschleißfestigkeit physikalisch gemischter Produkte. Nur durch weiteren Verschleiß kommen PTFE-Partikel an die Oberfläche und können dann wirksam werden. Durch die beschriebenen geringen Wechselwirkungen werden diese PTFE-Partikel dann ebenfalls schnell herausgerieben und wegtransportiert, wodurch diese geringe Verschleißfestigkeit verursacht und begründet ist.

[0013] Bekannt ist weiterhin, dass PTFE durch Strahlenmodifizierung zu Mikropulver abgebaut werden kann, das persistente Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale, die zur Reaktion/zur radikalischen Kopplung mit olefinisch ungesättigten Verbindungen wie Monomeren, Makromeren, Oligomeren und Polymeren befähigt sind, und funktionelle Gruppen wie Carbonylfluorid und/oder Carbonsäure und/oder Perfluoralkylen-gruppen, die zu bekannten Reaktionen in polymeranalogen Umsetzungen wie Substitutionsreaktionen und/oder Additionsreaktionen befähigt sind, besitzt. PTFE-Mikropulver können auch durch eine spezielle, direkte Polymerisation, wie z.B. das Zonyl MP™ 1600 (DuPont) oder das TF 9207 (3M/Dyneon) oder durch thermomechanischen Abbau, wie das TF 9205 (3M/Dyneon), hergestellt werden. Jedoch besitzen solche Mikropulverprodukte nur sehr niedrige Konzentrationen an funktionellen Gruppen und/oder Radikalen oder wie das TF 9205 keine funktionellen Gruppen und/oder Radikale. Deshalb ist es vorteilhaft, durch strahlenchemische Modifizierung eine bezüglich der späteren Modifizierung wirksame Konzentration an funktionellen Gruppen und/oder Radikale nach bekanntem Wissen zu generieren. Die Bedingungen für die strahlenchemische Modifizierung von PTFE sind

Stand der Technik, und der Fachmann kann in wenigen Versuchen abschätzen, welche Konzentrationen an funktionellen Gruppen und/oder Radikalen für die späteren Modifizierungsreaktionen notwendig oder optimal sind. Die Kopplung und Kompatibilisierung von PTFE mit monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist hinreichend beschrieben (DE 103 51 814 A1; DE 103 51 813 A1; DE 103 51 812 A1).

[0014] Nach Baradie, B. et al: Can. J. of Chem. 83, 2005 S. 553-558 ist ein vernetztes Fluorsilikon-Polymer bekannt, welches synthetisiert wird durch Pffropfung von Isocyanat-modifiziertem PDMS mit einem hydroxylfunktionalisiertem Fluorpolymer.

[0015] Weiter ist aus der US 2003/0008935 A1 ein durch ionisierende Strahlung vernetztes Fluorharz bekannt, welches mit einer organischen Verbindung, wie Vinylsiloxan, unter ionisierender Strahlung gepfropft worden ist.

[0016] Nachteilig bei den Lösungen des Standes der Technik ist, dass Silikon und speziell Silikonelastomere für tribologische Anwendungen unzureichende Eigenschaften hinsichtlich Reibung und Verschleiß aufweisen.

[0017] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produkten mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Reibung und Verschleiß für tribologische Anwendungen, sowie eines einfachen und kostengünstigen Verfahrens zu ihrer Herstellung.

[0018] Die Aufgabe wird durch die, in den Ansprüchen angegebenen Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0019] Die erfindungsgemäßen chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produkte bestehen aus Silikon, welches über eine reaktive Umsetzung mit Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen, als funktionelle Gruppen und/oder Radikalen und/oder Silan- und Siloxangruppen oder Silangruppen und/oder olefinisch-ungesättigten Verbindung(en) mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung eines modifizierten PTFE durch Substitutions- und/oder Additions- und/oder Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte (Additions-)Reaktionen und/oder radikalische (Kopplungs-)Reaktionen vor und/oder während und/oder nach einer Vernetzungsreaktion chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.

[0020] Vorteilhafterweise ist PTFE über die reaktive Umsetzung von Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen, als funktio-

nelle Gruppen und/oder Radikalen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während Substitutions- und/oder Additions- und/oder radikalischen (Kopplungs-)Reaktionen entstanden sind, gekoppelt.

[0021] Weiterhin vorteilhafterweise ist PTFE über die reaktive Umsetzung von Silangruppen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während Kondensationsreaktionen entstanden sind, gekoppelt.

[0022] Ebenfalls vorteilhafterweise ist PTFE über die reaktive Umsetzung von Silangruppen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während katalysierter Reaktionen entstanden sind, gekoppelt.

[0023] Und auch vorteilhafterweise ist PTFE über die reaktive Umsetzung von olefinisch ungesättigte Gruppen des und/oder am PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während radikalischer Reaktionen entstanden sind, gekoppelt.

[0024] Vorteilhaft ist es auch, wenn PTFE über die reaktive Umsetzung von olefinisch ungesättigten Gruppen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während katalysierter Reaktionen entstanden sind, gekoppelt ist.

[0025] Es ist auch vorteilhaft, wenn als Silikon Silikonkautschuke und/oder Silikonelastomere und/oder Mischungen von diesen oder untereinander vorhanden sind.

[0026] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifiziertes PTFE vorhanden ist.

[0027] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn das Silikon mit modifiziertem PTFE durch Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte Reaktionen und/oder radikalische Reaktionen nach der reaktiven Umsetzung/Vernetzungsreaktion chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.

[0028] Und auch vorteilhaft ist es, wenn das Silikon mit modifiziertem PTFE nach der reaktiven Umsetzung durch eine Platin-katalysierte Reaktion von Si-H-Gruppen mit olefinisch ungesättigten Gruppen zu kovalenten Si-C-Bindungen oder durch eine Kondensationsreaktion der Si-OR- und/oder Si-O-COR-Gruppen zu kovalenten Si-O-Si-Bindungen oder durch eine strahlenchemisch und/oder peroxidisch initiierte Radikalreaktion der Methyl-Gruppen am Silikon/Silan und/oder der olefinisch ungesättigten Doppelbindungen zu kovalenten C-C-Bindungen am PTFE und/oder Silikon chemisch gekoppelt ist.

[0029] Von Vorteil ist es auch, wenn die Vernetzungsreaktionen des Silikon eine katalysierte Reaktion mit Orthokieselsäuretetraalkylester und/oder eine radikalische Reaktion mit einem oder mehreren Peroxiden und/oder durch energiereiche Strahlen sind.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produkten werden

- strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Pulver mit Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen und/oder mit persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen und/oder

- mit mindestens einem Silan und mindestens einem Siloxan oder mit mindestens einem Silan und/oder mit mindestens einer niedermolekularen Verbindung, die keine Doppelbindung und mindestens zwei gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist,

und/oder mit mindestens einem Monomer, das eine Doppelbindung und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist, und/oder mit mindestens einem Oligomer, das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist, und/oder mit mindestens einem Polymer, das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist, chemisch modifiziertes PTFE-Pulver

in Silikon/(Poly)(Organo)Siloxan oder Silikonmischungen homogen dispergiert und nachfolgend vernetzt, wobei vor und/oder während der Homogenisierung und/oder vor und/oder während der Vernetzung die an den modifizierten PTFE-Pulverpartikeln entstandenen Silan- und Siloxangruppen oder Silangruppen und/oder Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen als funktionellen Gruppen und/oder Gruppen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung mit dem Silikon oder den Silikonmischungen durch eine reaktive Umsetzung über Substitutions- und/oder Additions- und/oder Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte Reaktionen und/oder radikalische Reaktionen chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt werden.

[0031] Vorteilhafterweise wird das PTFE-Pulver mit mindestens einer niedermolekularen Verbindung, die vor der Kopplung am PTFE mindestens zwei gleiche und/oder unterschiedliche Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen als funktionelle Gruppen und keine olefinisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, und/oder mit mindestens einem Monomer, das eine Doppelbindung und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist, und/oder Oligomer,

das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere olefinisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine weitere funktionelle Gruppe aufweist, und/oder Polymer, das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere olefinisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine weitere funktionelle Gruppe aufweist, und/oder mit mindestens einem Silan und Siloxan oder Silan vor der Homogenisierung und/oder Vernetzung modifiziert. Ebenfalls vorteilhafterweise werden als Dispersionsmittel Silikon-Ausgangsstoffe zur Silikonsynthese und/oder Silikone und/oder Silikonmischungen ohne oder mit Zusatzstoffen/Additiven und/oder Füll- und/oder Verstärkungsstoffen eingesetzt.

[0032] Weiterhin vorteilhafterweise wird die Homogenisierung mittels Mischer, Knetter, Extruder, Rührer oder Ultraschall durchgeführt.

[0033] Und auch vorteilhafterweise werden als Silikon oder Silikonmischungen Silikonkautschuke oder Mischungen davon oder Mischungen untereinander auch mit Silikonelastomeren eingesetzt.

[0034] Vorteilhaft ist es auch, wenn PTFE-Mikropulver eingesetzt werden.

[0035] Es ist auch vorteilhaft, wenn die Vernetzung des Silikons oder der Silikonmischungen durch eine katalysierte Reaktion von Si-H-Gruppen mit olefinisch ungesättigten Gruppen von Poly(organo)siloxanen und/oder am PTFE und/oder am, mit niedermolekularen Verbindungen und/oder Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren modifizierten PTFE und/oder eine katalysierte Reaktion mit Orthokieselsäuretetraalkylester und/oder eine radikalische Reaktion mit einem oder mehreren Peroxiden und/oder energiereichen Strahlen realisiert wird.

[0036] Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung des erfindungsgemäßen chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produktes, welches erfindungsgemäß hergestellt worden ist als Material für Dichtungen in der Dichtungstechnik oder in der Abstreifer- oder Wischertechnik mit tribologischen Anforderungen.

[0037] Die erfindungsgemäßen Silikon-PTFE-Produkte weisen erstmals verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Reibung und Verschleiß für tribologische Anwendungen auf.

[0038] Erreicht wird dies, indem erfindungsgemäß eine chemische Kopplung über kovalente Bindungen zwischen dem PTFE und dem Silikon während der Herstellung der Produkte realisiert wird.

[0039] Gemäß dem Stand der Technik wird beim Einmischen von PTFE-Mikropulvern als physikali-

sche Mischung in feste Silikonprodukte, wie beispielsweise Silikonkautschuke, Silikonelastomere, Silikonharze und Fluorsilikone, bei denen die PTFE-Partikel in der Silikonmatrix nur eingebettet vorliegen, das PTFE unter tribologischen, d.h. Gleitreibungsbeanspruchungen schnell herausgerieben, aus dem Reibspalt wegtransportiert und somit unwirksam.

Dies wird erfindungsgemäß geändert, indem eine chemische Kompatibilisierung über kovalente Bindungen als Kopplung der PTFE-Festschmierstoff-Partikel mit der Silikonfeststoffmatrix erreicht wird. Durch diese sogenannte chemische Kompatibilisierung und die damit verbundene Fixierung der PTFE-Partikel an und in die Silikonfeststoffmatrix durch kovalente Bindungen wird ein Herausreiben der PTFE-Partikel verhindert oder mindestens deutlich erschwert, so dass das PTFE im Tribosystem/Reibspalt länger wirksam bleibt. Dadurch werden verbesserte Gleitreibungseigenschaften der erfindungsgemäßen Silikon-PTFE-Produkte und vor allem eine höhere Verschleißfestigkeit dieser Produkte erreicht.

[0040] Dazu werden PTFE-Pulver mit Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, bestehend aus Silan- und/oder Siloxan- und/oder Kohlenwasserstoff-Verbindungen), so modifiziert, dass zur Kopplung geeignete Silan- und Siloxangruppen oder Silangruppen und/oder Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen als funktionelle Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung an den PTFE-Partikeloberflächen entstehen. Diese Gruppen und/oder die mindestens eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung reagieren dann in bekannten Reaktionen mit Gruppen des Silikons oder der Silikonmischung über Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte Kopplungs- und/oder Vernetzungsreaktionen und/oder radikalische Kopplungs- und/oder Vernetzungsreaktionen vor und/oder während einer Vernetzungsreaktion zur Ausbildung kovalenter Bindungen.

[0041] Nach der Modifizierung der PTFE-Pulver werden diese in Silikon oder Silikonmischungen homogen eingearbeitet. Anschließend erfolgt die Vernetzung nach bekannten Verfahren.

[0042] Während der Homogenisierung und/oder während der Vernetzung erfolgt die chemische Kopplung der Silan- und Siloxangruppen oder Silangruppen und/oder Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen als funktionellen Gruppen und/oder olefinisch-ungesättigten Gruppen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung an den PTFE-Pulverpartikeln mit dem Silikon oder den Silikonmischungen über, dem Fachmann bekannte Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte Reaktionen und/oder radikalische Reaktionen über kovalente Bindungen.

[0043] Erfindungsgemäß werden vorteilhafterweise chemisch über kovalente Bindungen gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE- oder Silikonelastomer-PTFE-Produkte hergestellt, die durch die homogene Verteilung und direkte Bindung des PTFE an und in den Silikonkautschuk und nach der Vernetzung/Vulkanisation im Silikonelastomer(netzwerk) verbesserte Eigenschaften für tribologische Anwendungen aufweisen.

[0044] Erfindungsgemäß werden chemisch modifizierte PTFE-Mikropulver mit chemisch über kovalente Bindungen gekoppelten Gruppen eingesetzt, die vor und/oder während der Vernetzungsreaktion von Silikonkautschuken zu Silikonelastomeren mit ihnen reagieren und so die PTFE-Partikel nach der Vernetzung über kovalente Bindungen direkt in das Netzwerk gekoppelt und homogen in ihm verteilt sind.

[0045] Die reaktive Umsetzung/chemische Kopplungsreaktion, die unter Bildung kovalenter Bindungen abläuft, erfolgt nach bekannten Reaktionsmechanismen in der Silikonchemie über, am PTFE gekoppelte

- Silane und/oder Siloxane mit kondensationsfähigen Gruppen über Kondensationsreaktionen,

- Silane und/oder Siloxane mit Methylgruppen über radikalische Kopplungs- und/oder Vernetzungsreaktionen mittels Peroxid und/oder energiereicher Strahlung (Elektronen-, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung),

- olefinisch ungesättigte Gruppen über radikalische Kopplungs-/Vernetzungsreaktionen mittels Peroxid und/oder energiereicher Strahlung (Elektronen-, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung),

- olefinisch ungesättigte Gruppen über die durch Edelmetallverbindungen katalysierte Kopplung/Addition von Si-H-Gruppen an Silanen und/oder Siloxanen,

- Silane und/oder Siloxane mit Si-H über die durch Edelmetallverbindungen katalysierte Kopplung/Addition an Doppelbindungen.

[0046] Es ist für den Fachmann ohne weiteres oder auch mit wenigen Versuchen möglich anzugeben, welche PTFE-Modifikate und/oder Reaktionsmechanismen kombiniert werden können, und welche nicht kombinierbar sind.

[0047] Die Auswahl der jeweils modifizierten PTFE-Mikropulver durch den Fachmann erfolgt entsprechend der vorgesehenen Vernetzungsreaktion, wobei bekannte, in der Praxis übliche Vernetzungsreaktionen eingesetzt werden. Derartige bekannte Verfahren unter Anwendung der erfindungsgemäßen

Ausgangsstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Silikon-PTFE-Produkte sind folgende:

(1) Bei den RTV-Silikonkautschuken der Gruppe RTV-1, die bei Raumtemperatur unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit durch Kondensation von Si-OH-Gruppen unter Bildung von Si-O-Bindungen vernetzen, werden silan- und siloxan- oder silanmodifizierte PTFE-Mikropulver mit hydrolysierbaren Vernetzergruppen [als $-R-SiX_3$ und/oder $-R-SiR^*X_2$ und/oder $-R-SiR^*R^{**}X$ (beispielsweise mit $X = -O-CO-CH_3$, $-NHR^{***}$ und $R =$ Alkylen und/oder Phenylen und/oder Arylen und/oder -Siloxan- und R^* , $R^{**} =$ Alkyl und vorzugsweise Methyl und/oder Phenyl und/oder Aryl und/oder Vinyl und/oder Allyl und/oder Siloxan-Rest und $R^{***} = H$ und/oder Alkyl und vorzugsweise Methyl und/oder Phenyl und/oder Aryl)], wobei als Vernetzergruppe $-R-SiX_3$ bevorzugt und üblicherweise auch im Silikonkautschuk-Produkt vorhanden ist oder verwendet wird, homogen in die Masse eingemischt. Die Verbindungen mit den Silan- und/oder Siloxan-Gruppen zur Kopplung am PTFE über kovalente Bindungen werden durch die dem Fachmann bekannten Reaktionen mit den funktionellen Gruppen, wie Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylen-Gruppen, am PTFE über polymeranaloge Umsetzungen durch Substitutions- und/oder Additionsreaktionen und/oder über radikalische Kopplung über die Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale gekoppelt. Als bevorzugte Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen mit hydrolysierbaren Vernetzergruppen $-R-SiX_3$ werden Aminoalkylsilane und/oder Aminoalkylsiloxane direkt zur PTFE-Modifizierung eingesetzt. Weiterhin bevorzugt können mit Aminogruppen modifizierte PTFE-Mikropulver auch mit Epoxy- und/oder Glycidoxyalkylsilan und/oder Epoxy- und/oder Glycidoxyalkylsiloxan reaktiv unter kovalenter Bindung umgesetzt werden. Für die Silan- und/oder Siloxanmodifizierung von PTFE mit hydrolysierbaren Vernetzergruppen $-R-SiX_3$ über die radikalische Kopplung mit Perfluoralkyl-(peroxy)radikalen am PTFE werden bevorzugt Silane und/oder Siloxane mit Vinyl- und/oder Allyl- und/oder (Meth-)Acryl- und/oder Oleyl-Gruppen eingesetzt. Die Modifizierungsreaktionen werden nach bekannten Verfahren zur PTFE-Modifizierung durchgeführt, wobei der Fachmann die entsprechenden Silane und/oder Siloxane so auswählt, dass unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden. Als bevorzugte silan- und/oder siloxanmodifizierte PTFE-Mikropulver in RTV-1-Silikonkautschuken werden die unter Essigsäureabspaltung vernetzenden Systeme für tribologische Anwendungen eingesetzt.

(2) Bei den Zweikomponentenkautschuken (RTV-2), in die als Vernetzer z. B. Gemische aus Kieselsäureestern (z.B. Ethylsilicat) und zinnorganische Verbindungen (wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat) als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt werden, werden silan- und siloxan- oder silan-modifizierte PTFE-Mikropulver mit Vernetzergruppen der Form $-R-SiY_3$ und/oder $-R-SiR^*Y_2$ und/oder $-R-SiR^*R^{**}Y$ (beispielsweise mit $Y = -O-Alkyl$ und vorzugsweise $-OCH_3$ und/oder $-O-C_2H_5$ und $R =$ Alkylen und/oder Phenylen und/oder Arylen und/oder -Siloxan- und R^* , $R^{**} =$ Alkyl und vorzugsweise Methyl und/oder Phenyl und/oder Aryl und/oder Vinyl und/oder Allyl und/oder Siloxan-Rest), wobei $-R-SiY_3$ als Vernetzergruppe bevorzugt und üblicherweise auch im Silikonkautschuk-Produkt vorhanden ist oder verwendet wird, homogen in die Masse eingemischt. Die Verbindungen mit den Silan- und/oder Siloxan-Gruppen werden über kovalente Bindungen durch die dem Fachmann bekannten Reaktionen mit den funktionellen Gruppen, wie Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylen-Gruppen, am PTFE über polymeranaloge Umsetzungen durch Substitutions- und/oder Additionsreaktionen und/oder über radikalische Kopplung über die Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale am PTFE gekoppelt. Als bevorzugte Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen mit hydrolysierbaren Vernetzergruppen $-R-SiX_3$ werden Aminoalkyltrialkoxysilane und/oder Aminoalkyltrialkoxysiloxane direkt zur PTFE-Modifizierung eingesetzt. Weiterhin bevorzugt können mit Aminogruppen-modifizierte PTFE-Mikropulver auch mit Epoxy- und/oder Glycidoxyalkyltrialkoxysilan und/oder Epoxy- und/oder Glycidoxyalkyltrialkoxysiloxan reaktiv unter kovalenter Bindung umgesetzt werden. Für die Silan- und/oder Siloxanmodifizierung von PTFE mit hydrolysierbaren Vernetzergruppen $-R-SiX_3$ über die radikalische Kopplung mit den Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen am PTFE werden bevorzugt Silane und/oder Siloxane mit Vinyl- und/oder Allyl- und/oder (Meth-)Acryl- und/oder Oleyl-Gruppen eingesetzt. Die Modifizierungsreaktionen werden nach bekannten Verfahren zur PTFE-Modifizierung durchgeführt, wobei der Fachmann die entsprechenden Silane und/oder Siloxane so auswählt, dass unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden.

Als bevorzugte silanmodifizierte PTFE-Mikropulver in RTV-2-Silikonkautschuken werden die unter Alkoholabspaltung vernetzenden, am PTFE gekoppelten Aminopropyltrialkoxysilane und/oder Vinyltrialkoxysilane für tribologische Anwendungen eingesetzt.

(3) Bei den HTV-Silikonkautschuken als noch plastisch verformbare Materialien werden zur Herstellung oder vor der Vernetzung oder Vul-

kanisation modifizierte PTFE-Mikropulver homogen eingemischt, die kovalent gekoppelte Verbindungen mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen auf der PTFE-Partikeloberfläche besitzen. Wichtig ist eine effektive Zer- und Verteilung der PTFE-Produkte/Agglomerate, um eine homogene Mischung vor der Vulkanisation zu erhalten. Durch die Vulkanisation/Hochtemperaturvernetzung, vorzugsweise unter Einsatz von Vulkanisationshilfsmitteln, wie organische Peroxide und/oder auch durch energiereiche Strahlung, wie Elektronen-, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung, werden die mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen modifizierten PTFE-Mikropulver an und in das Silikonnetzwerk kovalent gebunden, wodurch wärmebeständige, tribologisch ausgerüstete elastische Silikon-PTFE-Produkte erhalten werden. Diese Silikonkautschuk-PTFE-Mischungen können auch bei niedrigen Temperaturen durch energiereiche Strahlung, wie Elektronen-, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung, vernetzt werden. Als modifizierte PTFE-Mikropulver, die mit Verbindungen mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen modifiziert sind, können für diese Silikonkautschuk-PTFE-Produkte PTFE-Mikropulver eingesetzt werden, die an der PTFE-Partikeloberfläche über kovalente Bindungen gekoppelte Verbindungen beispielsweise mit den Vinylsilan- und/oder Vinylsiloxan- und/oder Allylsilan- und/oder Allylsiloxan-Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit mindestens noch einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung im Molekül nach der Kopplung mit dem PTFE besitzen. Diese Verbindungen werden durch die Reaktion mit den funktionellen Gruppen, wie die Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylen-Gruppen, am PTFE über polymeranaloge Umsetzungen durch Substitutions- und/oder Additionsreaktionen und/oder durch die Radikalkopplungsreaktion mit den Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen am PTFE gekoppelt, wobei im gekoppelten Molekül noch mindestens eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung vorhanden ist. Als bevorzugte Verbindungen werden Aminoverbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung, wie beispielsweise Allylamin und/oder Aminopropyltrimethylvinylsilan und/oder Aminopropylmethyldivinylsilan und/oder Aminopropyltrivinylsilan, direkt zur PTFE-Modifizierung eingesetzt. Weiterhin bevorzugt können beispielsweise mit Aminogruppen modifizierte PTFE-Mikropulver auch mit Epoxy- und/oder Glycidoxyalkyltrivinylsilan und/oder Epoxy- und/oder Glycidoxyalkyltrivinylsiloxan reaktiv unter kovalenter Bindung umgesetzt werden. Für die Silan- und/oder Siloxanmodifizierung von PTFE mit olefinisch ungesättigten Doppel-

bindungen über die radikalische Kopplung mit den Perfluoralkyl-(peroxy)radikalen am PTFE werden bevorzugt Silane und/oder Siloxane mit mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im Molekül in Form von Vinyl- und/oder Allyl- und/oder Crotonyl- und/oder (Meth-)Acryl- und/oder Oleyl-Gruppen eingesetzt. Als modifiziertes PTFE-Mikropulver mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen können auch mit olefinisch ungesättigten Ölen, wie beispielsweise mit Trimethylolpropantrioleat und/oder Diolelylhydrogenphosphit und/oder Di- und/oder Triolelylphosphat, gekoppelte PTFE-Mikropulver und/oder oligomere und/oder polymere/makromolekulare Homopolymere und/oder Copolymere und/oder Terpolymere mit Butadien- und/oder Isopren- und/oder Norbornen-Einheiten in der Kette, wie beispielsweise Oligomere und/oder Polymere von NBR (Nitrilkautschuk/Nitrile Butadiene Rubber) und/oder XNBR (carboxylgruppenhaltiger Nitrilkautschuk) und/oder SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) und/oder SBS (Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer) und/oder NR (Naturkautschuk/Natural Rubber) gekoppelte PTFE-Mikropulver, eingesetzt werden.

(4a) Bei Einsatz des Zweikomponentenvernetzungssystems, in dem eine durch Edelmetallverbindungen, meist Pt-/Platin-katalysierte Addition von Si-H-Gruppen an siliciumgebundene olefinisch ungesättigte Doppelbindungen/Gruppen, vorzugsweise Vinylgruppen, abläuft, und das vor der Vernetzung als getrennte Komponenten A (üblicherweise mit Katalysator) und B (üblicherweise mit Verzweiger/Vernetzer) hergestellt und gelagert werden, wird das mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ausgerüstete PTFE-Mikropulver in nur eine Komponente oder vorzugsweise entsprechend der Zusammensetzung/Bestandteile in beide Komponenten vor dem Mischen und Vernetzen homogen so eingemischt, dass keine ungewünschten Reaktionen in einer der Komponenten stattfinden. Da es sich um flüssige bis pastöse (Ausgangs-)Komponenten, beispielsweise getrennt nach A-Komponente (mit Katalysator) und B-Komponente (mit Verzweiger/Vernetzer) meist gleicher Konsistenz handelt, ist es vorteilhaft, in beiden Komponenten zur Einstellung vergleichbarer Viskositätsverhältnisse das modifizierte PTFE-Mikropulver unter der vorgenannten Randbedingung homogen einzumischen. Wichtig ist eine effektive Zer- und Verteilung des modifizierten PTFE-Mikropulvers und vor allem von PTFE-Mikropulveraggregaten/-agglomeraten. In flüssigen Komponenten kann die Zer- und Verteilung mittels Zahnscheibenrührer (Dispermat) erfolgen, wobei durch die Scherung/innere Reibung eine Ladungstrennung im System eine elektrostatische/negative Aufladung der PTFE-Mikropulver-Partikel erfolgt, wodurch eine sta-

bile Dispersion der PTFE-Komponente erreicht wird, was vorteilhaft für die (Weiter-)Verarbeitung ist. In pastösen Systemen können entsprechend der Konsistenz Mischaggregate wie z.B. Mischer und/oder Knetter und/oder Zweischnellenextruder und/oder Planetwalzenextruder eingesetzt werden. Dabei ist dem Fachmann hinreichend bekannt, dass auf die getrennte Handhabung und Verarbeitung der jeweiligen Komponenten A und B zu achten ist und welche modifizierten PTFE-Mikropulver-Partikel in welche oder beide Komponenten wie eingemischt werden müssen.

[0048] Die so mit modifiziertem PTFE-Mikropulver homogenisierten Silikonkautschuk-Komponenten A und B müssen entsprechend der Konsistenz durch Misch- und Dosiermaschinen und/oder Mischaggregate gut homogenisiert werden, um eine effektive Vulkanisation/Vernetzungsreaktion zu realisieren. Die Verarbeitung auf Spritzgießmaschinen ist unter Verwendung entsprechender Mischaggregate aufgrund der kurzen Vernetzungsdauer der Kautschuke möglich, wie es beispielsweise im LSR-Verfahren angewandt wird.

[0049] Als modifizierte PTFE-Mikropulver für die katalysierte Si-H-Addition an olefinisch ungesättigte Doppelbindungen können für diese Silikonkautschuk-PTFE-Produkte analog zur Verfahrensvariante (3) PTFE-Mikropulver eingesetzt werden, die an der PTFE-Partikeloberfläche über kovalente Bindungen gekoppelte Verbindungen mit Vinylsilan- und/oder Vinylsiloxan- und/oder Allylsilan- und/oder Allylsiloxan-Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit mindestens noch einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung nach der Kopplung mit dem PTFE besitzen. Diese Verbindungen werden durch die Reaktion mit den funktionellen Gruppen, wie Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylen-Gruppen, am PTFE über polymeranaloge Umsetzungen durch Substitutions- und/oder Additionsreaktionen und/oder durch eine Radikal-kopplungsreaktion mit den Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen am PTFE gekoppelt. Als bevorzugte Verbindungen werden Aminoverbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung, wie beispielsweise Allylamin und/oder Aminopropyl-dimethylvinylsilan und/oder Aminopropylmethyldivinylsilan und/oder Aminopropyltrivinylsilan, direkt zur PTFE-Modifizierung eingesetzt. Weiterhin bevorzugt können beispielsweise mit Aminogruppen modifizierte PTFE-Mikropulver auch mit Epoxy- und/oder Glycidoxyalkyltrivinylsilan und/oder Epoxy- und/oder Glycidoxyalkyltrivinylsiloxan reaktiv unter kovalenter Bindung umgesetzt werden. Für die Silan- und/oder Siloxanmodifizierung von PTFE mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen über die radikalische Kopplung mit den Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen am PTFE werden bevorzugt Silane und/oder Silo-

xane mit mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im Molekül in Form von Vinyl- und/oder Allyl- und/oder Crotonyl- und/oder (Meth-)Acryl- und/oder Oleyl-Gruppen eingesetzt. Als modifiziertes PTFE-Mikropulver mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen können auch mit olefinisch ungesättigten Ölen, wie beispielsweise mit Trimethylolpropantrioleat und/oder Diolethylhydrogenphosphit und/oder Di- und/oder Trioethylphosphat, gekoppelte PTFE-Mikropulver und/oder oligomere und/oder polymere/makromolekulare Homopolymere und/oder Copolymere und/oder Terpolymere mit Butadien- und/oder Isopren- und/oder Norbornen-Einheiten in der Kette, wie beispielsweise Oligomere und/oder Polymere von NBR und/oder XNBR und/oder SBR und/oder SBS und/oder NR gekoppelte PTFE-Mikropulver, eingesetzt werden.

[0050] Wichtig ist, dass bei der separaten Herstellung der Einzelkomponenten A und B des Zweikomponentenvernetzungs-systems darauf zu achten ist, dass die Komponenten A und B getrennt so konfektioniert und mit den Einzelsubstanzen gemischt werden, dass keine ungewünschte Reaktion schon in einer dieser Komponenten ablaufen kann, was der Fachmann auch ohne Probleme mit Kenntnis der einzelnen Bestandteile in den Komponenten A und B bei der Herstellung realisieren kann. Zur Anpassung/Angleichung der Viskositätsverhältnisse der Komponenten A und B können auch geeignete Füll- und/oder Verstärkungsstoffe eingesetzt werden. (4b) Bei Einsatz des Zweikomponentenvernetzungs-systems, in dem eine durch Edelmetallverbindungen, meist Pt-katalysierte Addition von Si-H-Gruppen an siliciumgebundene olefinisch ungesättigte Doppelbindungen/Gruppen, vorzugsweise Vinylgruppen, abläuft, wird das mit Si-H-Bindungen enthaltende silan- und/oder siloxanmodifizierte PTFE-Mikropulver in die Komponente mit Si-H-Bindungen homogen eingemischt.

[0051] Soll das mit Si-H-Bindungen enthaltende silan- und/oder siloxanmodifizierte PTFE-Mikropulver in beide Komponenten homogen eingemischt werden, ist bei der Herstellung der Einzelkomponenten A und B des Zweikomponentenvernetzungs-systems hinsichtlich der Zusammensetzung der Komponenten darauf zu achten, dass keine ungewollten Reaktionen vor der geplanten Elastomerherstellung/-Vulkanisation/Vernetzung ablaufen, d.h. dass die Komponente mit dem Pt-Katalysator keine olefinisch ungesättigten Doppelbindungen/Gruppen enthält, da ansonsten schon mit dem Si-H-Bindungen enthaltenen silan- und/oder siloxanmodifizierten PTFE-Mikropulver in dieser Mischung eine Kopplungs- und möglicherweise Vernetzungsreaktion erfolgen würde.

[0052] Da es sich um flüssige bis pastöse (Ausgangs-)Komponenten, beispielsweise getrennt nach A-Komponente (üblicherweise mit Katalysator) und B-Komponente (üblicherweise mit Verzweiger/Vernetzer) meist gleicher Konsistenz handelt, ist es vorteilhaft, in beide Komponenten zur Einstellung vergleichbarer Viskositätsverhältnisse zu gleichen Teilen das modifizierte PTFE-Mikropulver unter Beachtung der oben genannten Randbedingungen einzumischen oder auch geeignete Füll- und/oder Verstärkungsstoffe einzusetzen. Wichtig ist eine effektive Zer- und Verteilung des modifizierten PTFE-Mikropulvers und vor allem von PTFE-Mikropulveraggregaten/-agglomeraten. In flüssigen Komponenten kann die Zer- und Verteilung mittels Zahnscheiberrührer (Dispermat) erfolgen, wobei durch die Scherung/innere Reibung im System eine elektrostatische/negative Aufladung der PTFE-Mikropulver-Partikel erfolgt, wodurch eine stabile Dispersion der PTFE-Komponente erreicht wird, was vorteilhaft für die (Weiter-)Verarbeitung ist. In pastösen Systemen können entsprechend der Konsistenz Mischer und/oder Knetter und/oder Zweischnellenextruder und/oder Planetwalzenextruder eingesetzt werden. Dabei ist dem Fachmann hinreichend bekannt, dass auf die getrennte Handhabung und Verarbeitung der Komponenten A und B zu achten ist.

[0053] Die so mit modifizierten PTFE-Mikropulver homogenisierten Silikonkautschuk-Komponenten A und B müssen entsprechend der Konsistenz durch Misch- und Dosiermaschinen und/oder Mischaggregate gut homogenisiert werden, um eine effektive Vulkanisation/Vernetzungsreaktion zu realisieren. Die Verarbeitung auf Spritzgießmaschinen ist unter Verwendung entsprechender Mischaggregate aufgrund der kurzen Vernetzungsdauer der Kautschuke möglich, wie es beispielsweise im LSR-Verfahren angewandt wird.

[0054] Als modifizierte PTFE-Mikropulver mit Si-H-Bindungen können für diese Silikonkautschuk-PTFE-Produkte PTFE-Mikropulver eingesetzt werden, die an der PTFE-Partikeloberfläche über kovalente Bindungen gekoppelte Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen mit Si-H-Bindungen besitzen. Diese Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen werden durch Reaktion mit den funktionellen Gruppen, wie Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylen-Gruppen, am PTFE über polymeranaloge Umsetzungen durch Substitutions- und/oder Additionsreaktionen und/oder durch eine Radikal-kopplungsreaktion mit den Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen am PTFE gekoppelt. Als bevorzugte Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen mit Si-H-Bindungen zur PTFE-Mikropulver-Modifizierung werden Verbindungen eingesetzt, die an der PTFE-Partikeloberfläche über Amidgruppen kovalent gebunden vorliegen und/oder die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen und radikalisch in einer

Pfropfreaktion mit den Perfluoralkyl-(peroxy)radikalen koppeln. Für die Silan- und/oder Siloxanmodifizierung von PTFE-Mikropulver über die radikalische Kopplung mit den Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen am PTFE werden bevorzugt Silane und/oder Siloxane mit Si-H-Bindungen und mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung im Molekül in Form von Vinyl- und/oder Allyl- und/oder Crotonyl- und/oder (Meth-)Acryl- und/oder Oleyl-Gruppen eingesetzt. Weiterhin bevorzugt können beispielsweise mit Aminogruppen modifizierte PTFE-Mikropulver auch mit Epoxy- und/oder Glycidoxyalkylsilan und/oder Epoxy- und/oder Glycidoxyalkylsiloxan mit Si-H-Bindungen reaktiv unter kovalenter Bindung umgesetzt werden.

[0055] Weiterführend zu (4a) und (4b) können auch die, mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen modifizierten/ausgerüsteten PTFE-Mikropulver und die Si-H-Bindungen enthaltenden silan- und siloxan- oder silan-modifizierten PTFE-Mikropulver zusammengemischt, gegebenenfalls auch mit weiteren Pt-Katalysatorfreien Komponente(n) homogenisiert werden, die anschließend durch Zugabe und Homogenisierung mit einer Katalysator-Komponente (vorzugsweise einer Pt-Katalysator-Komponente) vernetzt werden.

Ferner können die, mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ausgerüsteten PTFE-Mikropulver und die, Si-H-Bindungen enthaltenden silan- und/oder siloxanmodifizierten PTFE-Mikropulver getrennt, entsprechend der Inhaltsstoffe/Zusammensetzung der jeweiligen A- und B-Komponente zugemischt werden, so dass es zu keiner ungewollten/vorzeitigen Reaktion/Vernetzung/Vulkanisation kommt.

[0056] Die Aufzählung der Silan- und/oder Siloxan-Substanzen sowie der weiteren Reagenzien zur PTFE-Modifizierung insgesamt ist nicht vollständig. Jedoch sind die allgemeinen Verfahren und Substanzen und Reagenzien dazu aus dem Stand der Technik bekannt, so dass der Fachmann aus dem bekannten Wissen auswählen kann, welche Verbindungen er für welche PTFE-Modifizierungen einsetzt, wobei auch eine Substanz für Reaktionen an verschiedenen funktionellen Gruppen und/oder Radikalen und/oder thermisch aktivierbaren Gruppen eingesetzt werden kann. Ausgehend von diesem Wissen kann der Fachmann die Verfahren planen und mit wenigen Versuchen abklären, welche Modifizierung optimal für die Herstellung der von ihm gewünschten erfindungsgemäßen PTFE-Modifikate als Vorprodukte für die Herstellung der chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produkte ist. Ferner kann er die modifizierten PTFE-Verbindungen als Reinsubstanz oder auch als Mischung einsetzen, wobei der Fachmann mit seinem Wissen die Zusammensetzung der Mischungsbestandteile entsprechend auswählen kann, da er weiß, welche Verbindungen zusammen eingesetzt werden können und

welche nicht, und wie er gegebenenfalls die modifizierten PTFE-Pulver vor dem Einsatz reinigen kann.

[0057] In die chemisch gekoppelten/kompatibilisierten erfindungsgemäßen Silikon-PTFE-Produkte ist das PTFE im Material nach der Vulkanisation/Vernetzung stabil integriert. Durch die Vorbehandlung/Modifizierung und, vorteilhaft die elektrostatische/negative Aufladung der PTFE-Mikropulver, ist die Mischung vor der Vulkanisation/Vernetzung ausreichend kompatibel und verarbeitungsstabil und kann sich nicht entmischen oder phasenseparieren. Aus den Silikon-PTFE-Produkten kann nach der Vulkanisation/Vernetzung das gekoppelte PTFE aufgrund der kovalenten Bindung mit dem Matrixmaterial unter Gleitreibungsbedingungen nicht „einfach“ herausgerieben werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Synthese- und Modifizierungsreaktionen nach üblichen/bekanntem Verfahrensvorschriften durchgeführt werden können, wodurch eine schnelle Einführung in die Praxis möglich ist. Es ist nur zu beachten, dass vor und/oder während der Reaktion des modifizierten PTFE-Mikropulvers eine ausreichend homogene Dispergierung des PTFE erreicht/realisiert wird.

[0058] Unter chemisch „gekoppelt/kompatibilisiert“ und kompatibel soll im Rahmen dieser Erfindung verstanden werden,

- dass in den silan- und/oder siloxan-modifizierten PTFE-Mikropulvern (als Vorprodukte/Ausgangsstoffe) die Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen an der PTFE-Partikeloberfläche fixiert sind, d.h. mit dem PTFE über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt sind und so kompatibel mit dem Silikon-(Reaktions-)System vorliegen,

- dass die (strahlen- und/oder plasma- und/oder silan- und/oder siloxanmodifizierten PTFE-Mikropulver im Silikon-(Reaktions-)System durch die reaktive Umsetzung in der Vernetzungsreaktion/Vulkanisation entweder in einer direkten Reaktion der funktionellen Gruppen und/oder Radikale am PTFE und/oder über die Reaktion der am PTFE gekoppelten Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen und/oder der gekoppelten niedermolekularen (ohne olefinisch ungesättigte Doppelbindung, aber mit funktionellen Gruppen) und/oder der monomeren (mit olefinisch ungesättigte Doppelbindung(en) und gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen) und/oder der oligomeren und/oder der polymeren/makromolekularen Verbindungen mit funktionellen Gruppen und/oder der olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, mit der Silikon-Matrix kovalente Bindungen eingehen und so chemisch gekoppelt vorliegen,

- dass die PTFE-Partikel mit der Silikon-Matrix nach der Vernetzung/Vulkanisation mindestens

teilweise über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt vorliegen,

[0059] Unter Vulkanisation/Aushärtung/Vernetzung soll im Rahmen dieser Erfindung verstanden werden,

- dass durch chemische Reaktionen in Form von Additions- und/oder Substitutions- und/oder Radikalreaktionen unter Ausbildung von kovalenten Bindungen über Verzweigungen ein Elastomer-/Polymernetzwerk entsteht und so ein vernetztes Material entsteht, das thermoplastisch nicht mehr verarbeitbar ist und in Lösemitteln höchstens quellbar, aber nicht mehr löslich ist,

- dass durch Vulkanisation ein Kautschuk zu einem Elastomer vernetzt wird, d.h. die plastischen Eigenschaften des Kautschuks/Stoffsystems gehen verloren, und „der Stoff wird mittels des Verfahrens der Vulkanisation vom plastischen in einen elastischen Zustand überführt“ (Wikipedia, Stichwort Vulkanisation).

[0060] Oft werden im Stand der Technik die Begriffe Kautschuk, Gummi, Elastomer und Rubber sehr weit und nicht klar abgegrenzt/definiert verwendet. Im Rahmen dieser Erfindung soll:

- unter Kautschuk: das unvernetzte oder teilvernetzte, noch thermoplastisch verarbeitbare Produkt, und
- unter Elastomer und Gummi: das vernetzte, thermoplastisch nicht mehr verarbeitbare Produkt

verstanden werden. Da die Vernetzungsdichte in Elastomeren sehr weitmaschig ist und so auch die Verarbeitbarkeit weite Bereiche, d.h. keine klaren Grenzen umfasst, wird allgemein der Übergang vom Kautschuk zum Elastomer oft fließend verwendet. „Rubber“ aus dem englischsprachigen Raum wird z.B. überlappend mit Kautschuk und Gummi übersetzt und in technischen Bereichen verwendet, wie z.B. NR „Natural Rubber“ und „Naturkautschuk“, was die Problematik der klaren Definition/Begriffstrennung unterstreicht.

[0061] Unter reaktiver Umsetzung sollen im Rahmen dieser Erfindung chemische Kopplungs-, Modifizierungs- und/oder Vernetzungsreaktionen verstanden werden, in denen unter Ausbildung von kovalenten Bindungen die Reaktionspartner miteinander reagieren und chemisch gekoppelt und/oder vernetzt werden.

[0062] Vorteilhaft besitzt das strahlenmodifizierte PTFE Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylgruppen und/oder mit persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale, die direkt am PTFE gebunden/über kovalente Bindungen ver-

ankerte sind, die in einer Modifizierungsreaktion mit den oben angeführten, entsprechenden Ausgangsstoffen funktionell modifizierte PTFE-Mikropulver ergeben, die dann nach der Dispergierung in den Poly(organo)siloxanen (Silikonkautschuk- und/oder Silikonelastomer-Vorprodukten) und nach der reaktiven Umsetzung unter Kopplung und kovalenter Bindung reagieren, wobei die Dispergierung des funktionell modifizierten PTFE-Mikropulvers vor und/oder während der reaktiven Umsetzung, solange die Masse noch plastisch verarbeitbar ist, erfolgen kann.

[0063] Dadurch, dass durch die chemisch kovalente Kopplung des PTFE beispielsweise in einem Silikonkautschuk-, Silikonelastomer-, Silikonharz- und Fluorsilikon-Material oder Bauteil ein Herausreiben und Abtransport des PTFE aus dem Reibspalt deutlich schwieriger oder in vielen Fällen nicht mehr möglich ist, ist eine Ursache für die schlechteren Eigenschaften hinsichtlich Reibung und Verschleiß, nämlich keine oder nur geringe Wechselwirkungen zwischen dem Silikon-Matrixmaterial und dem im Stand der Technik als antiadhäsiv beschriebenen PTFE in einer physikalischen Mischung, beseitigt. Die chemisch kovalente Kopplung des PTFE über die silan- und/oder siloxanmodifizierten PTFE-Materialien erschwert oder verhindert je nach Kopplungsgrad mit dem Silikon-Matrixmaterial das Herausreiben und den Abtransport des PTFE aus dem Reibspalt, wodurch die Schmiereigenschaften deutlich verbessert sind.

[0064] Als weiteres Problem wird bei Elastomeren - und nicht nur bei Silikonelastomeren - in Dichtungssystemen unter tribologischen Anwendungsbedingungen der (stabile) Übertrag von PTFE auf den Gegenkörper angesehen, um ein tribologisch optimales Gleitreibungssystem zu erhalten. Wenn das PTFE nicht mit zusätzlichen speziellen Kopplungsgruppen zum entsprechenden Substrat ausgerüstet und nur adsorptiv auf den Gegenkörper übertragen ist, wird es durch die „radierende“ Wirkung der (Silikon-)Elastomermatrixkomponente (beispielsweise in Dichtungssystemen) schnell aus dem Tribosystem entfernt und dadurch unwirksam, was einen erhöhten Verschleiß zur Folge hat. Dies wird gerade erfindungsgemäß deutlich verbessert. Zusätzlich ist es aber auch vorteilhaft, dass neben der Kopplung und Einbindung des Festschmierstoffs PTFE in die Silikonmatrix von Silikonkautschuk-, Silikonelastomer-, Silikonharz- und Fluorsilikon-Bauteilen/Komponenten das PTFE auch Haftgruppen mit einer bevorzugten Affinität zu einem weiteren Material besitzt, d.h. mit Haftgruppen modifiziert/ausgerüstet ist. Dabei können vorteilhafterweise die PTFE-Partikel zusätzlich direkt am PTFE oder über Spacergruppen gekoppelt mit weiteren Funktionen, beispielsweise mit Kopplungsgruppen mit einer speziellen Affinität zu den jeweiligen Materialoberflächen im geschmierten System, ausgerüstet sein, was sich zusätzlich

vorteilhaft auf die tribologischen Eigenschaften hinsichtlich Reibung und Verschleiß im (Tribosystem) auswirkt.

[0065] Vorteilhaft ist es demzufolge, dass neben der Kopplung und Einbindung des Festschmierstoffs PTFE in die Silikonmatrix von Silikonkautschuk-, Silikonelastomer-, Silikonharz- und Fluorsilikon-Bauteilen/Komponenten das PTFE auch Kopplungs-/Haftgruppen mit einer erhöhten Affinität zum eingesetzten Gegenkörper besitzt, d.h. mit Kopplungs-/Haftgruppen modifiziert/ausgerüstet ist, so dass ein stabilerer Übertrag auf den Gegenkörper durch kovalente und/oder ionische Bindung/Fixierung des PTFE auf der Gegenkörperoberfläche erfolgt.

[0066] Unter Kopplungsgruppen mit einer speziellen Affinität zu (Metall-)Materialoberflächen sollen im Rahmen dieser Erfindung chemisch über kovalente Bindungen gekoppelte (Organo-)Phosphor- und/oder (Organo-)Schwefel-Verbindungen verstanden werden, beispielsweise in Form von chemisch modifizierten Phosphorsäure- und/oder Phosphat- und/oder Thiophosphat- und/oder Dithiophosphat- und/oder Phosphonsäure- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphinsäure- und/oder Phosphinat-Verbindungen, die als (teil-)verestert und/oder Salz vorliegen, und/oder chemisch gekoppelte Schwefelverbindungen in Form von Sulfid und/oder Sulfat- und/oder Sulfonat und/oder Sulfonsäureester sind, die unter tribologischen Bedingungen eine verbesserte Wechselwirkung und Kopplung der PTFE-Komponente mit (Metall-)Materialoberflächen bewirken.

[0067] Als PTFE werden strahlenchemisch modifizierte und/oder chemisch modifizierte PTFE-Mikropulver eingesetzt. Strahlenchemisch modifizierte PTFE-Mikropulver wurden durch eine Elektronen- und/oder Gamma-Strahlenmodifizierung hergestellt und weisen Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen und/oder persistente Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen auf, und können gegebenenfalls noch thermisch und/oder chemisch über bekannte Reaktionen, wie Substitutions- und/oder Additions- und/oder Radikalreaktionen, modifiziert werden. Chemisch modifizierte PTFE-Mikropulver wurden aus Mikropulver, die thermomechanisch oder durch eine spezielle Polymerisation hergestellt und gegebenenfalls noch zusätzlich strahlenchemisch modifiziert wurden, chemisch über bekannte Reaktionen, wie Substitutions- und/oder Additions- und/oder Radikalreaktionen, modifiziert.

[0068] Als PTFE-Mikropulver können beispielsweise Zonyl™ MP1100 und/oder Zonyl™ MP1200 von DuPont eingesetzt werden. Auch können PTFE-Mikropulver, die in einem speziellen PTFE-Polymerisationsprozess hergestellt wurden, wie beispielsweise das Zonyl™ MP1600 von DuPont und/oder

das TF 9207 von 3M/Dyneon, die vorteilhaft nachträglich mit mindestens 50 kGy Elektronen- und/oder Gamma-Strahlung modifiziert wurden und/oder durch thermomechanischen Abbau hergestellt wurden, wie beispielsweise das TF 9205 von 3M/Dyneon, das vorteilhaft nachträglich mit mindestens 50 kGy Elektronen- und/oder Gamma-Strahlung modifiziert wurde, eingesetzt werden.

[0069] Die Mikropulver können in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden. Vorteilhaft ist der Einsatz von strahlenmodifiziertem PTFE-Mikropulver aus PTFE-Emulsionspolymer und/oder PTFE-Suspensionspolymer aus PTFE-Primärware/virginalem PTFE und/oder PTFE-Recyclat/Regenerat/Sekundärware, beispielsweise aus der Zerspanung von PTFE-Halbzeugen oder Gemischen davon. Beispielsweise werden die Mikropulver vor dem Einsatz nach bekannten Verfahren strahlenchemisch und gegebenenfalls zusätzlich noch chemisch über Substitutions- und/oder Additions- und/oder Radikalreaktionen modifiziert und weisen somit je nach Modifizierung funktionelle Gruppen und/oder olefinisch ungesättigten Doppelbindungen auf. Als besonders bevorzugt werden entsprechend modifizierte Mikropulver aus PTFE-Suspensionspolymer als Primär- und/oder Sekundärware eingesetzt.

[0070] Vorteilhaft ist der Einsatz von PTFE als PTFE-Primärware, wie beispielsweise mit 500 kGy Gamma-Strahlen bestrahltem TF 1750 (3M/Dyneon) und/oder mit 700 kGy Gamma-Strahlen bestrahltem PTFE-Rezyklat/Regenerat aus der Zerspanung von Halbzeugen, wobei das PTFE-Rezyklat/Regenerat vor und vorzugsweise nach der Strahlenmodifizierung zu Mikropulver vermahlen wird.

[0071] Unbestrahltes PTFE ohne oder mit einer zu niedrigen Konzentration an funktionellen Gruppen und/oder Radikalen wird vorteilhaft durch Elektronen- oder Gamma-Strahlenmodifizierung in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff mit mindestens 50 kGy nach bekannten Verfahren modifiziert, da sonst die vorteilhafte Wirkung der chemischen Kopplung und Kompatibilisierung zu gering ist oder ausbleibt. Die Dichte der funktionellen Gruppen an Carbonylfluorid und/oder Carbonsäure und der Radikale nach einer Bestrahlung mit 50 kGy ist zwar niedrig, aber für die chemische Kopplung und Kompatibilisierung in vielen Fällen schon ausreichend. Dem Fachmann ist auch hinreichend bekannt, dass die Konzentration an funktionellen Gruppen und Radikalen stark von der Art und Weise der Bestrahlung, d.h. von den Bestrahlungsbedingungen abhängig ist, was Stand der Technik der PTFE-Strahlenmodifizierung ist. Beim Einsatz von strahlenmodifiziertem und/oder strahlenmodifiziertem und chemisch modifiziertem PTFE-Mikropulver entstehen mit flüssigen Poly(organo)siloxan-Komponenten zur Herstellung von Silikonkautschuk und/oder Silikonelastomer unter

Energieeintrag, beispielsweise durch Scherung (innerer Reibung) durch Ladungstrennung und negative Aufladung der PTFE-Partikel (verarbeitungs-) stabile Dispersionen ohne Sedimentationsneigung. Jedoch wird in Abhängigkeit von den PTFE-Mikropulvereigenschaften, der PTFE-Konzentration und der Viskosität im (Silikon-)(Reaktions)System ohne Rührung in diesen Dispersionen allgemein eine langsame Verdichtung der Dispersion ohne Sedimentation durch die Schwerkraft beobachtet, d.h. die chemisch gekoppelte/kompatibilisierte Poly(organo)siloxan-PTFE-Dispersion kann sich zwar nach unten verdichten, und es bilden sich zwei Phasen/Schichten ohne eine Sedimentation/Ablagerung von PTFE-Mikropulver-Feststoff am Boden, die sich jedoch wieder durch Rühren schnell homogenisieren lassen. Die Ausbildung und Verdichtung der Poly(organo)siloxan-PTFE-Dispersion wird durch die PTFE-Mikropulvereigenschaften, speziell die Zerteilung des PTFE, die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung (abhängig von der Art und der strahlenchemischen und/oder chemischen Modifizierung des eingesetzten PTFE-Mikropulvers) und die Art und die Konzentration an Modifizierungsstellen am PTFE und/oder durch gegebenenfalls direkt durch chemische Modifizierung über polymeranaloge Reaktionen veränderten PTFE-Mikropulvereigenschaften und durch die Parameter bei der Prozessführung zur Herstellung der Poly(organo)siloxan-PTFE-Dispersion beeinflusst, d.h. sie ist von mehreren komplex miteinander zusammenhängenden Faktoren abhängig. Durch Ladungstrennung während der Dispergierung unter Scherenergieeintrag, wie beispielsweise Scherung mittels Ultra-Turrax und/oder Zahnscheibenrührer und/oder innere Scherung des Systems durch Ultraschall, erfolgt die elektrostatische/negative Aufladung der PTFE-Partikel, die zur Abstoßung der PTFE-Partikel untereinander in der Dispersion und zur stabilen Dispergierung des PTFE im Reaktionssystem führt. Die elektrostatische/negative Aufladung der PTFE-Partikel ist primär die treibende Kraft zur Verhinderung der PTFE--Sedimentation. Auch bei Verdünnung wird keine Sedimentation, nur eine konzentrationsbedingte geringere Dispersionsschichtdicke im Reaktionssystem ohne Rührung oder aktive Dispergierung, d.h. im Ruhezustand beobachtet. Durch eine elektrostatische/negative Aufladung der PTFE-Partikel in flüssigen Ausgangsstoffen und gegebenenfalls eine chemische Kopplung mit mindestens einem der Silikonausgangskomponenten an der PTFE-Partikeloberfläche über kovalente Bindungen steht ausreichend Zeit vor und/oder während der Vulkanisation/Aushärtung/Vernetzung, d.h. für die Verarbeitung und Herstellung homogener, vernetzender Silikonkautschuk-PTFE- und vernetzter Silikonelastomer-PTFE-Produkte zur Verfügung.

[0072] Die erfindungsgemäßen, chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produkte auf der Basis von Sili-

konkautschuk und/oder Silikonelastomer werden auf dem Gebiet der Dichtungs-, Abstreifer- und Wischertechnik mit tribologischen Anforderungen eingesetzt. Diese modifizierten Silikon-PTFE-Produkte werden über die Produktsynthese und/oder Produktmodifizierung vor und/oder während der Formgebung kommerzieller Materialien durch reaktive Umsetzung hergestellt. Chemisch gekoppelte/kompatibilisierte Silikon-PTFE-Produkte für die Dichtungs-, Wischer- und Abstreifertechnik können beispielsweise als geformtes Material, Dichtmasse oder als (Silikonkautschuk- und/oder Silikonelastomer-)Dichtungsmaterial mit den Einsatzgebieten Maschinenbau, Fahrzeugtechnik, Luft- und Raumfahrt verwendet werden. Im Vergleich zum reinen Silikonprodukt ohne eine PTFE-Modifizierung oder mit physikalisch eingemischtem PTFE-Pulver führen die mit den erfindungsgemäß modifizierten PTFE-Mikropulver gebundenen Silikon-PTFE-Produkte bei der Anwendung in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen auch bei höheren Temperaturen zu verbesserten tribologischen Eigenschaften hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß.

[0073] Der Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist, dass das modifizierte PTFE-Mikropulver nach der Vulkanisation/Vernetzung in den erfindungsgemäßen Silikon-PTFE-Produkten chemisch gekoppelt über kovalente Bindungen fixiert ist und dadurch verbesserte tribologische Eigenschaften hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß aufweist. Dichtungs-, Abstreifer- und Wischermaterialien, ganz oder teilweise aus den erfindungsgemäßen Materialien, weisen dadurch eine höhere Funktionssicherheit und Lebensdauer auf. Damit stehen dem Fachmann ein Werkzeug zur Herstellung chemisch gekoppelter und kompatibilisierter Silikon-PTFE-Produkte und ein Verfahren zur reaktiven Umsetzung unter chemischer Kopplung und Kompatibilisierung des PTFE mit den Matrixmaterialien für die verschiedenen Anwendungsgebiete mit tribologischen Anforderungen zur Verfügung.

[0074] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung des modifizierten PTFE-MP-1

[0075] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver TF 9205 (3M/Dyneon, mit 500 kGy Gammastrahlung bestrahlt) in 250 ml getrocknetem NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) mit 10 g 3-Aminopropyldivinylmethoxysilan 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 190 °C erwärmt und 2 Stunden bei 10.000 U/min gerührt. Nach dem Abkühlen wird

das PTFE abgetrennt und 5 Mal mit Methanol extrahiert, gewaschen und getrocknet.

[0076] Das silanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-MP-1) kann für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kalt- und Heißvulkanisation eingesetzt werden.

Beispiel 2: Herstellung des modifizierten PTFE-MP-2

[0077] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver Zonyl™ MP 1200 (DuPont) in 250 ml getrocknetem NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) mit 10 g Hexamethyldiamin 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 190 °C erwärmt und 2 Stunden bei 10.000 U/min gerührt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und mehrmals mit Methanol gewaschen und so von ungebundenem Hexamethyldiamin gereinigt. Dieses gereinigte PTFE-Produkt wird zusammen mit 5 g (3-Glycidoxypropyl)vinyl dimethoxysilan in Methanol mittels Ultra-Turrax bei 10.000 U/min 1 Stunde dispergiert, abgesaugt, 5 Mal mit Methanol extrahiert, gewaschen und getrocknet.

Das silanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-MP-2) kann für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kalt- und Heißvulkanisation eingesetzt werden.

Beispiel 3: Herstellung des modifizierten PTFE-MP-3

[0078] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver TF 1750 (3M/Dyneon, mit 1.000 kGy Elektronenstrahlung bestrahlt) in 250 ml getrocknetem NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) mit 10 g Divinyl-1,3-dimethyl-1,3-dimethoxydisiloxan 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 10.000 U/min gerührt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und 5 Mal mit Methanol extrahiert, gewaschen und getrocknet.

Das silanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-MP-3) kann für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kalt- und Heißvulkanisation eingesetzt werden.

Beispiel 4: Herstellung des modifizierten PTFE-MP-4

[0079] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver TF 1750 (3M/Dyneon, mit 1.000 kGy Elektronenstrahlung bestrahlt) in 250

ml getrocknetem NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) mit 10 g Diolelylhydrogenphosphit (Duraphos AP 240L) 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 10.000 U/min gerührt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und 5 Mal mit Petrolether extrahiert, gewaschen und getrocknet.

Das modifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-MP-4) kann (a) für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kaltvulkanisation auf der Basis der Pt-katalysierten Si-H-Additionsvernetzung, (b) für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kaltvulkanisation auf der Basis Tetraethylsilikat/Dibutylzinndilaurat und (c) für die Herstellung von, mit Peroxid vernetzten Silikon-PTFE-Produkten durch Heißvulkanisation eingesetzt werden.

Beispiel 5: Herstellung des modifizierten PTFE-MP-5

[0080] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver TF 1750 (3M/Dyneon, mit 1.000 kGy Elektronenstrahlung bestrahlt) in 250 ml getrocknetem NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) mit 10 g Esteröl TMP 05 (Trimethylolpropantrioleat) 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 10.000 U/min gerührt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und 5 Mal mit Petrolether extrahiert, gewaschen und getrocknet.

Das ölmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-MP-5) kann (a) für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kaltvulkanisation auf der Basis der Pt-katalysierten Si-H-Additionsvernetzung und (b) für die Herstellung von, mit Peroxid vernetzten Silikon-PTFE-Produkten durch Heißvulkanisation eingesetzt werden.

Beispiel 6: Herstellung des modifizierten PTFE-MP-6

[0081] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Pulver Recyclat 07 (PTFE-Suspensionspolymer-Rezyklat aus spanender Verarbeitung von Halbzeugen, sortenrein, zerkleinert, mit 700 kGy Gamma-bestrahlt und zu Mikropulver vermahlen) in 250 ml getrocknetem NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) mit 15 g Polybutadien (Aldrich, Mn =1530 -2070 (VPO)) 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 10.000 U/min gerührt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und 5 Mal mit Petrolether extrahiert, gewaschen und getrocknet.

Das so hergestellte, mit Polybutadien-modifizierte

PTFE-Mikropulver (PTFE-MP-6) kann (a) für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kaltvulkanisation auf der Basis der Pt-katalysierten Si-H-Additionsvernetzung und (b) für die Herstellung von, mit Peroxid vernetzten Silikon-PTFE-Produkten durch Heißvulkanisation eingesetzt werden.

Beispiel 7: Herstellung des modifizierten PTFE-MP-7

[0082] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver TF 1750 (3M/Dyneon, mit 1.000 kGy Elektronenstrahlung bestrahlt) in 250 ml getrocknetem NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) mit 5 g APO-128 (Mischung aus Oleyldihydrogenphosphat und Diolelylhydrogenphosphat, Duraphos® APO-128) und 5 ml Aminopropyltriethoxysilan 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 10.000 U/min gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf 190°C erwärmt und noch 2 Stunden bei 10.000 U/min dispergiert. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und 5 Mal mit Petrolether und 5 Mal mit Ethanol extrahiert, gewaschen und getrocknet.

Das modifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-MP-7) kann für die Herstellung von Silikon-PTFE-Produkten durch Kaltvulkanisation auf der Basis Tetraethylsilikat/Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Beispiel 8: Herstellung von Oligosiloxan OS-1

[0083] In einem 250 ml 2-Hals-Kolben mit Flügelrührer werden 100 g Octamethylcyclotetrasiloxan mit 50 g KOH-Pulver gemischt und in einem Ölbad auf 140 °C erwärmt. Unter Rühren entsteht ein Oligosiloxan mit zunehmender Viskosität. Nach 15 min wird durch Abkühlen die Reaktion unterbrochen. Das niedrigviskose Oligosiloxan-Zwischenprodukt OS-1 wird für die weiteren Kopplungsreaktionen eingesetzt.

Beispiel 9: Herstellung von Oligosiloxan OS-2

[0084] In einem 250 ml 2-Hals-Kolben mit Flügelrührer werden 100 g Octamethylcyclotetrasiloxan mit 50 g KOH-Pulver gemischt und in einem Ölbad auf 140 °C erwärmt. Unter Rühren entsteht ein Oligosiloxan mit zunehmender Viskosität. Nach ca. 30 min wird der Rührer entfernt und das Produkt noch ca. 2 Stunden bei 140 °C nachkondensiert/getempert. Es entsteht eine zähe Masse, die als Zwischenprodukt OS-2 für weitere Produktsynthesen eingesetzt wird.

Beispiel 10: Herstellung eines vernetzten, chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produktes durch Kaltvulkanisation

[0085] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 120 g OS-1 und 40 g getrocknetes silanmodifiziertes PTFE-Mikropulver PTFE-MP-1 eingewogen, homogenisiert und bei 15.000 U/min intensiv gemischt. Die Reaktionsmischung wird im Ölbad auf 140 °C erwärmt und 30 min intensiv gerührt.

[0086] Nach dem Abkühlen des Polydimethylsiloxan-PTFE-Präpolymers wird vor der Vernetzung eine Probe entnommen, und die löslichen Bestandteile werden durch 5 Mal Extrahieren mit Toluol unter Rühren bei 50 °C entfernt. Abschließend wird der Rückstand mit Petrolether 5 Mal extrahiert und getrocknet. IR-spektroskopisch konnten im Differenzspektrum neben dem PTFE-Festprodukt Polydimethylsiloxanreste nachgewiesen werden, was die chemische Kopplung von Polydimethylsiloxan am silanmodifizierten PTFE vor der Vernetzung belegt. 50 g des Polydimethylsiloxan-PTFE-Präpolymers und 25 g Aerosil (pyrogene Kieselsäure, Evonik) werden in einem Laborknetter bei Raumtemperatur mit 100 U/min gemischt. Nach 5 min werden noch 1,2 g Tetraethoxysilan und 1,1 g Dibutylzinndilaurat eingemischt. Nach weiteren 3 Minuten wird die Masse entnommen und zwischen 2 Platten im Anstand von 10 mm zu einer Platte geformt. Nach 2 Stunden war diese Masse zu einem elastischen Silikonkautschuk-PTFE-Produkt ausgehärtet. Aus dieser vernetzten Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß im Vergleich zu einer Silikonkautschuk-Masse ohne PTFE und mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) untersucht.

[0087] Die tribologische Untersuchung der Probekörper der vernetzten Silikonkautschuk-Masse ohne PTFE wurde nach kurzer Zeit ergebnislos abgebrochen.

[0088] Die Probekörper des vernetzten Silikonkautschuk-PTFE (TF 9205)-Produktes mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) wiesen im Test einen unruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,35 und 0,60 auf. Nach dem Einlaufverschleiß wurde ein Verschleißkoeffizient $k \sim 6,0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Die chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung dagegen wies im Test schon nach kurzer Zeit einen relativ ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,30 und 0,40 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 3,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf.

Beispiel 11: Herstellung eines vernetzten, chemisch gekoppelten Silikonkautschuk-PTFE-Produktes durch Heißvulkanisation

[0089] 40 g Masse OS-2 werden mit 20 g Aerosil und 20 g PTFE-MP-2 in einem Haake-Knetter 5 min bei 50 U/min gemischt. Anschließend werden 2,5 g Bis-2,4-dichlorbenzoylperoxidpaste (als 50 Ma.-%-ige Paste in Silikonöl) bei Raumtemperatur eingearbeitet. Die Mischung wird in einer beheizbaren Presse mit einem Plattenwerkzeug zu einer Platte von 10 mm Dicke verpresst und 30 Minuten bei 110°C gehalten und dabei vernetzt.

[0090] Aus dieser Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß im Vergleich zu einer Silikonkautschuk-Masse ohne PTFE und mit physikalisch eingemischtem PTFE TF 9205 (unbestrahlt) untersucht.

[0091] Die tribologische Untersuchung der peroxidvernetzten Silikonkautschuk-Probekörper ohne PTFE wurde nach kurzer Zeit ergebnislos abgebrochen.

[0092] Das peroxidvernetzte, physikalisch gemischte Silikonkautschuk-PTFE(TF 9205)-Produkt wies im Test einen relativ unruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,30 und 0,50 auf. Nach dem Einlaufverschleiß wurde ein Verschleißkoeffizient $k \sim 2,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt.

[0093] Die peroxidvernetzte, chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung wies im Test schon nach kurzer Zeit einen ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,25 und 0,35 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 8,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf.

Beispiel 12: Herstellung eines vernetzten, chemisch gekoppelten Silikonkautschuk-PTFE-Produktes durch Heißvulkanisation

[0094] Analog zu Beispiel 11 werden 40 g Masse OS-2 mit 20 g Aerosil und 20 g PTFE-MP-4 in einem Haake-Knetter 5 min bei 50 U/min gemischt. Anschließend werden 2,5 g Bis-2,4-dichlorbenzoylperoxidpaste (als 50 Ma.-%-ige Paste in Silikonöl) bei Raumtemperatur eingearbeitet. Die Mischung wird in einer beheizbaren Presse mit einem Plattenwerkzeug zu einer Platte von 10 mm Dicke verpresst und 30 Minuten bei 110°C gehalten und dabei vernetzt.

[0095] Aus dieser Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß im Vergleich zur vernetzten Silikonkautschuk-Masse mit physikalisch

eingemischtem PTFE TF 9205 (unbestrahlt) gemäß Beispiel 11 untersucht.

[0096] Die peroxidvernetzte, chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung wies im Test schon nach kurzer Zeit einen ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,25 und 0,35 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 8,5 \times 10^{-6}$ mm³/Nm auf.

Beispiel 13: Herstellung eines elektronenstrahlvernetzten, chemisch gekoppelten Silikonkautschuk-PTFE-Produktes

[0097] Analog Beispiel 11 (jedoch ohne Peroxid als Vernetzungsmittel) werden 40 g Masse OS-2 mit 20 g Aerosil und 20 g PTFE-MP-2 in einem Haake-Knetter 5 min bei 50 U/min gemischt. Die Mischung wird in einer beheizbaren Presse mit einem Plattenwerkzeug zu einer Platte von 5 mm Dicke verpresst, die anschließend mit 200 kGy durch Elektronenbestrahlung von beiden Seiten bestrahlt und dabei vernetzt wird.

[0098] Aus dieser Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß untersucht. Die elektronenstrahlvernetzte, chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung wies im Test nach kurzem Einlaufverschleiß einen ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,23 und 0,30 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 1,5 \times 10^{-7}$ mm³/Nm auf.

Beispiel 14: Herstellung eines elektronenstrahlvernetzten, chemisch gekoppelten Silikonkautschuk-PTFE-Produktes

[0099] Analog Beispiel 13 werden 40 g Masse OS-2 mit 25 g Aerosil und 20 g PTFE-MP-4 in einem Haake-Knetter 5 min bei 50 U/min gemischt. Die Mischung wird in einer beheizbaren Presse mit einem Plattenwerkzeug zu einer Platte von 5 mm Dicke verpresst, die anschließend mit 250 kGy durch Elektronenbestrahlung von beiden Seiten bestrahlt und dabei vernetzt wird.

[0100] Aus dieser Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß untersucht. Die elektronenstrahlvernetzte, chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung wies im Test nach kurzem Einlaufverschleiß einen ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,22 und 0,28 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 1,0 \times 10^{-7}$ mm³/Nm auf.

Beispiel 15: Herstellung eines elektronenstrahlvernetzten, chemisch gekoppelten Silikonkautschuk-PTFE-Produktes

[0101] Analog Beispiel 13 werden 40 g Masse OS-2 mit 25 g Aerosil und 20 g getrocknetes, Polybutadien-modifiziertes PTFE-MP-6 in einem Haake-Knetter 5 min bei 50 U/min gemischt. Die Mischung wird in einer beheizbaren Presse mit einem Plattenwerkzeug zu einer Platte von 5 mm Dicke verpresst und anschließend mit 150 kGy durch Elektronenbestrahlung von beiden Seiten bestrahlt und dabei vernetzt.

[0102] Aus dieser Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß untersucht. Die elektronenstrahlvernetzte, chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung wies im Test nach kurzem Einlaufverschleiß einen ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,25 und 0,33 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 3,8 \times 10^{-7}$ mm³/Nm auf.

Beispiel 16: Herstellung eines chemisch gekoppelten Silikonkautschuk-PTFE-Produktes durch Pt-katalysierte Vernetzung

[0103] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 30 g getrocknetes siloxanmodifiziertes PTFE-MP-3 und 50 g ELASTOSIL® RT 745 (Komponente B) eingebracht und intensiv gemischt. Die Substanz wird im Vakuumrotationsverdampfer entgast. Danach liegt die Komponente B +PTFE-MP-3 als stabile Dispersion vor.

[0104] In einem 100 ml Becherglas werden 30 g Aerosil und 50 g ELASTOSIL® RT 745 (Komponente A) eingebracht und mittels eines Rührers zur Komponente A+Aerosil homogenisiert.

[0105] 50 g der Komponente B+PTFE-MP-3 werden in einen Becher eingebracht und 50 g der Komponente A+Aerosil zudosiert und mittels eines Rührers intensiv vermischt. Zur Entgasung der Masse wird die Mischung in einem Exsikkator vorsichtig mit Vakuum beaufschlagt. Die Reaktionsmischung wird zwischen zwei Platten in einem Abstand von 10 mm eingebracht und bei 80°C ausgehärtet und dabei vernetzt.

[0106] Aus dieser vernetzten Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß im Vergleich zu einer Silikonkautschuk-Masse ohne PTFE und mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) untersucht.

[0107] Die tribologische Untersuchung der Probekörper der Silikonkautschuk-Masse ohne PTFE wurde nach kurzer Zeit ergebnislos abgebrochen.

[0108] Die Probekörper des vernetzten Silikonkautschuk-PTFE (TF 9205)-Produktes mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) wiesen im Test einen relativ unruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,45 und 0,60 auf. Nach dem Einlaufverschleiß wurde ein Verschleißkoeffizient $k \sim 9,2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt.

[0109] Die vernetzte, chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung mit PTFE-MP-3 dagegen wies einen ruhigeren Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,30 und 0,45 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 8,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf.

Beispiel 17: Herstellung eines chemisch gekoppelten Silikonkautschuk-PTFE-Produktes durch Pt-katalysierte Vernetzung

[0110] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 30 g getrocknetes TMP-modifiziertes PTFE-MP-5 und 50 g ELASTOSIL® RT 745 (Komponente B) eingebracht und intensiv gemischt. Die Substanz wird im Vakuumrotationsverdampfer entgast. Danach liegt die Komponente B +PTFE-MP-5 als stabile Dispersion vor.

[0111] In einem zweiten 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 30 g getrocknetes TMP-modifiziertes PTFE-MP-5 und 50 g ELASTOSIL® RT 745 (Komponente A) eingebracht und intensiv gemischt. Die Substanz wird im Vakuumrotationsverdampfer entgast. Danach liegt die Komponente A+PTFE-MP-5 als stabile Dispersion vor.

[0112] 50 g der Komponente B+PTFE-MP-5 werden in einem Becher eingebracht und 50 g der Komponente A+PTFE-MP-5 zudosiert und mittels eines Rührers intensiv vermischt. Zur Entgasung der Masse wird die Mischung in einem Exsikkator vorsichtig mit Vakuum beaufschlagt. Die Reaktionsmischung wird zwischen zwei Platten in einem Abstand von 10 mm eingebracht und bei 80°C ausgehärtet und dabei vernetzt.

[0113] Aus der vernetzten Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß im Vergleich zu einer Silikonkautschuk-Masse mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) untersucht.

[0114] Die tribologische Untersuchung der Probekörper des vernetzten Silikonkautschuk-PTFE(TF 9205)-Produktes mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) wiesen im Test einen

unruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,35 und 0,60 auf. Nach dem Einlaufverschleiß wurde ein Verschleißkoeffizient $k \sim 5,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt.

[0115] Die vernetzte, chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung mit PTFE-MP-5 dagegen wies einen ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,25 und 0,35 und einen Verschleißkoeffizient von $k \sim 2,8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf.

Beispiel 18: Herstellung eines vernetzten, chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produktes durch Kaltvulkanisation

[0116] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 120 g OS-1 und 40 g getrocknetes PTFE-Mikropulver PTFE-MP-7 (mit Aminopropyltriethoxysilan und APO-128 modifiziert) eingebracht und bei 15.000 U/min intensiv gemischt. Die Reaktionsmischung wird im Ölbad auf 140 °C erwärmt und 30 min intensiv gerührt.

[0117] Nach dem Abkühlen des Polydimethylsiloxan-PTFE-Präpolymers wird vor der Vernetzung eine Probe entnommen, und die löslichen Bestandteile werden durch 5 Mal Extrahieren mit Toluol unter Rühren bei 50 °C entfernt. Abschließend wird der Rückstand mit Petrolether 5 Mal extrahiert und getrocknet. IR-spektroskopisch konnten im Differenzspektrum neben dem PTFE-Festprodukt Polydimethylsiloxanreste nachgewiesen werden, was die chemische Kopplung von Polydimethylsiloxan am PTFE-MP-7 vor der Vernetzung belegt.

[0118] 50 g des Polydimethylsiloxan-PTFE-Präpolymers und 25 g Aerosil (pyrogene Kieselsäure, Evonik) werden in einem Laborknetter bei Raumtemperatur mit 100 U/min gemischt. Nach 5 min werden noch 1,2 g Tetraethoxysilan und 1,1 g Dibutylzinndilaurat eingemischt. Nach weiteren 3 Minuten wird die Masse entnommen und zwischen 2 Platten im Abstand von 10 mm zu einer Platte geformt. Nach 2 Stunden war diese Masse zu einem elastischen Silikonkautschuk-PTFE-Produkt ausgehärtet.

[0119] Aus dieser vernetzten Platte wurden Probekörper gestanzt und im Klötzchen/Ring-Test hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß im Vergleich zu einer Silikonkautschuk-Masse ohne PTFE und mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) untersucht.

[0120] Die tribologische Untersuchung der Probekörper der vernetzten Silikonkautschuk-Masse ohne PTFE wurde nach kurzer Zeit ergebnislos abgebrochen.

[0121] Die Probekörper des vernetzten Silikonkautschuk-PTFE (TF 9205)-Produktes mit physikalisch eingemischtem PTFE (TF 9205, unbestrahlt) wiesen im Test einen unruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,35 und 0,60 auf. Nach dem Einlaufverschleiß wurde ein Verschleißkoeffizient $k \sim 6,0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Die chemisch gekoppelte Silikonkautschuk-PTFE-Mischung mit dem PTFE-MP-7 dagegen wies im Test schon nach kurzer Zeit einen ruhigen Lauf mit Reibungskoeffizienten zwischen 0,25 und 0,30 und einen Verschleißkoeffizienten von $k \sim 5,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf.

Patentansprüche

1. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte bestehend aus Silikon, welches über eine reaktive Umsetzung mit Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen, als funktionelle Gruppen und/oder Radikalen und/oder Silan- und Siloxangruppen oder Silangruppen und/oder olefinisch-ungesättigten Verbindung(en) mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung eines modifizierten PTFE durch Substitutions- und/oder Additions- und/oder Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte (Additions-)Reaktionen und/oder radikalische (Kopplungs-)Reaktionen vor und/oder während und/oder nach einer Vernetzungsreaktion chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.

2. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen PTFE über die reaktive Umsetzung von Carbonylfluorid und/oder Carbonsäure und/oder Perfluoralkylengruppen, als funktionelle Gruppen und/oder Radikalen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während Substitutions- und/oder Additions- und/oder radikalischen (Kopplungs-)Reaktionen entstanden sind, gekoppelt ist.

3. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen PTFE über die reaktive Umsetzung von Silangruppen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während Kondensationsreaktionen entstanden sind, gekoppelt ist.

4. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen PTFE über die reaktive Umsetzung von Silangruppen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während katalysierter Reaktionen entstanden sind, gekoppelt ist.

5. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen PTFE über die reaktive Umsetzung von olefinisch ungesättigte Gruppen des und/oder am PTFE mit dem Silikon über kovalente

Bindungen, die während radikalischer Reaktionen entstanden sind, gekoppelt ist.

6. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen PTFE über die reaktive Umsetzung von olefinisch ungesättigter Gruppen des PTFE mit dem Silikon über kovalente Bindungen, die während katalysierter Reaktionen entstanden sind, gekoppelt ist.

7. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen als Silikon Silikonkautschuke und/oder Silikonelastomere und/oder Mischungen von diesen oder untereinander vorhanden sind.

8. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifiziertes PTFE vorhanden ist.

9. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen das Silikon mit modifiziertem PTFE durch Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte Reaktionen und/oder radikalische Reaktionen nach der reaktiven Umsetzung/Vernetzungsreaktion chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.

10. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen das Silikon mit modifiziertem PTFE nach der reaktiven Umsetzung durch eine Platin-katalysierte Reaktion von Si-H-Gruppen mit olefinisch ungesättigten Gruppen zu kovalenten Si-C-Bindungen oder durch eine Kondensationsreaktion der Si-OR- und/oder Si-O-COR--Gruppen zu kovalenten Si-O-Si-Bindungen oder durch eine strahlenchemisch und/oder peroxidisch initiierte Radikalreaktion der Methyl-Gruppen am Silikon/Silan und/oder der olefinisch ungesättigten Doppelbindungen zu kovalenten C-C-Bindungen am PTFE und/oder Silikon chemisch gekoppelt ist.

11. Chemisch gekoppelte Silikon-PTFE-Produkte nach Anspruch 1, bei denen die Vernetzungsreaktionen des Silikon eine katalysierte Reaktion mit Orthokieselsäuretetraalkylester und/oder eine radikalische Reaktion mit einem oder mehreren Peroxiden und/oder durch energiereiche Strahlen ist.

12. Verfahren zur Herstellung von chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produkten gemäß Anspruch 1, bei dem

- strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Pulver mit Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen und/oder mit persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen und/oder

- mit mindestens einem Silan und mindestens einem Siloxan oder mit mindestens einem Silan und/oder

mit mindestens einer niedermolekularen Verbindung, die keine Doppelbindung und mindestens zwei gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist,
 und/oder mit mindestens einem Monomer, das eine Doppelbindung und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist,
 und/oder mit mindestens einem Oligomer, das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist,
 und/oder mit mindestens einem Polymer, das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist,
 chemisch modifiziertes PTFE-Pulver in Silikon/(Poly)(Organo)Siloxan oder Silikonmischungen homogen dispergiert und nachfolgend vernetzt wird, wobei vor und/oder während der Homogenisierung und/oder vor und/oder während der Vernetzung die an den modifizierten PTFE-Pulverpartikeln entstandenen Silan- und Siloxangruppen oder Silangruppen und/oder Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylen- gruppen als funktionellen Gruppen und/oder Gruppen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung mit dem Silikon oder den Silikonmischungen durch eine reaktive Umsetzung über Substitutions- und/oder Additions- und/oder Kondensationsreaktionen und/oder katalysierte Reaktionen und/oder radikalische Reaktionen chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das PTFE-Pulver mit mindestens einer niedermolekularen Verbindung, die vor der Kopplung am PTFE mindestens zwei gleiche und/oder unterschiedliche Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Perfluoralkylengruppen, als funktionelle Gruppen und keine olefinisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, und/oder mit mindestens einem Monomer, das eine Doppelbindung und mindestens eine weitere Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweist, und/oder Oligomer, das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere olefinisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine weitere funktionelle Gruppe aufweist, und/oder Polymer, das mindestens eine Doppelbindung oder funktionelle Gruppe und mindestens eine weitere olefinisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine weitere funktionelle Gruppe aufweist, und/oder mit mindestens einem Silan und Siloxan oder Silan vor der Homogenisierung und/oder Vernetzung modifiziert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Dispersionsmittel Silikon-Ausgangsstoffe zur Silikon- synthese und/oder Silikone und/oder Silikonmischungen ohne oder mit Zusatzstoffen/Additiven

und/oder Füll- und/oder Verstärkungsstoffen eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Homogenisierung mittels Mischer, Knetter, Extruder, Rührer oder Ultraschall durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Silikon oder Silikonmischungen Silikonkautschuke oder Mischungen davon oder Mischungen untereinander auch mit Silikonelastomeren eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem PTFE-Mikropulver eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Vernetzung des Silikons oder der Silikonmischungen durch eine katalysierte Reaktion von Si-H-Gruppen mit olefinisch ungesättigten Gruppen von Poly (organo)siloxanen und/oder am PTFE und/oder am, mit niedermolekularen Verbindungen und/oder Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren modifizierten PTFE und/oder eine katalysierte Reaktion mit Orthokieselsäuretetraalkylester und/oder eine radikalische Reaktion mit einem oder mehreren Peroxiden und/oder energiereichen Strahlen realisiert wird.

19. Verwendung eines chemisch gekoppelten Silikon-PTFE-Produktes nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und hergestellt nach einem der Ansprüche 12 bis 18 als Material für Dichtungen in der Dichtungstechnik oder in der Abstreifer- oder Wischertechnik mit tribologischen Anforderungen.

Es folgen keine Zeichnungen